The background of the cover is the official seal of the University of Cologne. It is a circular emblem with a Latin inscription around the border. The central part of the seal depicts a religious scene: the Virgin Mary is seated on the right, holding the Christ Child on her lap. A kneeling figure, likely a saint or a donor, is presenting a chalice to the Christ Child. To the left of the kneeling figure stand two standing figures, possibly kings or saints, one holding a scepter. The entire scene is set within a circular frame with a decorative border.

Magnetoelastische Kopplung in multiferroischem GdMnO_3 und metamagnetischem $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Inaugural Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jörg Baier

aus Köln

Köln, im Mai 2006

Magnetoelastische Kopplung in multiferroischem GdMnO_3 und metamagnetischem $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Inaugural Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jörg Baier

aus Köln

Köln, im Mai 2006

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Freimuth
Prof. Dr. M. Braden

Vorsitzender
der Prüfungskommission: Prof. Dr. A. Rosch

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2006

Ein Leben ohne Leidenschaft - wer vermöchte es zu ertragen?

Irvin D. Yalom

für Janina

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Thermodynamische Grundlagen	5
2.1. Thermodynamische Potentiale	5
2.2. Thermische Ausdehnung	6
2.3. Magnetostriktion	8
2.4. Phasenübergänge	9
2.4.1. Uniaxiale Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur . .	12
2.4.2. Uniaxiale Druckabhängigkeit des Übergangsfeldes	12
2.5. Grüneisen-Parameter	13
2.6. Grüneisen-Skalierung von spezifischer Wärme und thermischer Ausdehnung	15
3. Kapazitive Dilatometrie	17
3.1. Das Grundprinzip der kapazitiven Dilatometrie	17
3.2. Messfehler	19
3.2.1. Abweichungen vom idealen Plattenkondensator	19
3.2.2. Temperaturabhängigkeit des Plattenradius	21
3.2.3. Der Zelleffekt	21
Thermische Ausdehnung	21
Magnetostriktion	22
3.3. Die vorhandenen Dilatometer	23
3.4. Das TADMS-Dilatometer	26
3.4.1. Die Ausgangslage	28
3.4.2. Der neue "Wärmebypass"	30
3.4.3. Der neue Probenhalter	32
3.4.4. Die Hall-Sonde	36
3.4.5. Die neue Verkabelung des Dilatometers	37
3.4.6. Die neue Kühlstufe	37
3.4.7. Zur Bestimmung des Zelleffekts	39
Thermische Ausdehnung	39
Magnetostriktion	42
3.4.8. Resümee	43

Stärken und Schwächen des <i>TADMS</i> -Dilatometers	43
Fazit	44
3.5. Messverfahren & Auswertung	45
4. Untersuchungen an dem Multiferroikum GdMnO_3	49
4.1. Grundlagen	50
4.1.1. Der magnetoelektrische Effekt	50
4.1.2. Koexistenz von Ferroelektrizität und magnetischer Ordnung	52
4.1.3. Magnetisch getriebene Ferroelektrizität	53
4.2. Eigenschaften von GdMnO_3	56
4.2.1. Die Ausgangssubstanz LaMnO_3	56
4.2.2. Frustration und komplexe magnetische Ordnung	58
4.2.3. Magnetoelektrische Eigenschaften von GdMnO_3	63
4.3. Messungen an GdMnO_3	67
4.3.1. Thermische Ausdehnung	67
4.3.2. Messungen im Magnetfeld	68
4.4. Das H - T -Phasendiagramm von GdMnO_3	76
4.5. Strukturelle Aspekte der magnetischen und ferroelektrischen Ordnung	80
4.6. Uniaxiale Druckabhängigkeiten	85
4.7. Resümee	89
5. Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)	93
5.1. Die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	95
5.1.1. Drehung der Oktaeder: Der paramagnetisch metallische Bereich ($0.5 \leq x \leq 2$)	99
5.1.2. Drehung & Kippung der Oktaeder: Metallischer Bereich mit starken magnetischen Korrelationen ($0.2 \leq x \leq 0.5$)	101
5.1.3. Drehung, Kippung & Stauchung der Oktaeder: antiferromagnetischer Mott-Isolator ($0 \leq x \leq 0.2$)	104
5.1.4. Ansätze zur theoretischen Modellierung	105
Orbital-selektive Mott-Lokalisierung (OSMT)	105
van Hove-Singularität versus Fermiflächen-Nesting	107
Halbgefülltes versus vollbesetztes γ -Band	108
5.2. Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1$)	109
5.3. Der metamagnetische Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	114
5.3.1. Strukturelle Aspekte des metamagnetischen Übergangs	114
5.3.2. Spezifische Wärme am metamagnetischen Übergang	120
5.3.3. Vergleich von thermischer Ausdehnung & spezifischer Wärme	126
5.3.4. Vergleich mit metamagnetischen Phänomenen in CeRu_2Si_2 und $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	130
CeRu_2Si_2	130

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	131
Ferromagnetische Quantenfluktuationen in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$?	133
Fazit	137
5.4. Metamagnetismus in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$?	138
5.5. Uniaxiale Druckabhängigkeit des metamagnetischen Übergangs	145
5.6. Anisotrope Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigen- schaften	147
5.7. Resümee	151
6. Zusammenfassung	155
Literaturverzeichnis	170
Abbildungsverzeichnis	171
A. Weitere Messungen	175
A.1. Messungen an TiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$)	176
A.1.1. Magnetische Suszeptibilität von TiOCl	176
A.1.2. Magnetische Suszeptibilität, spezifische Wärme und thermi- sche Ausdehnung	177
A.1.3. Magnetische Suszeptibilität von TiOCl für unterschiedliche Abkühlraten	178
A.2. Messungen an Sr_2RuO_4	179
A.3. Messungen an Titanaten	180
A.3.1. Thermische Ausdehnung & Magnetostriktion von YTiO_3	180
A.3.2. SmTiO_3	181
A.4. Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x=0$ und 0.06)	182
A.5. Messungen an Eu_2CuO_4	183
B. Umbauten am Heliox-Kalorimeter	185
B.1. Neumontage der Probenplattform	185
B.2. Neubestimmung der Addenda	187
C. Publikationsliste	191
C.1. Teilpublikationen dieser Arbeit	191
C.2. Weitere Publikationen	192
Danksagung	195
Offizielle Erklärung	203
Lebenslauf	205

1. Einleitung

Erstmals beobachtet wurde eine Form der magnetoelastischen Kopplung im Jahr 1842 durch J.P. Joule anhand der Formänderung einer Nickel-Probe im Magnetfeld. Nachfolgend wurde dieses Phänomen als Magnetostriktion bezeichnet[1]. Ein prominentes Beispiel der Magnetostriktion ist das Brummen eines Transformators, das auf Schwingungen des Transformator-kerns in Folge der Längenänderung bei der periodischen Ummagnetisierung auftritt. Neben der von J.P. Joule entdeckten Magnetostriktion ferromagnetischer Materialien existiert eine Reihe weiterer Mechanismen, über die eine Kopplung zwischen magnetischen und strukturellen Freiheitsgraden realisiert sein kann. Als thermodynamische Größe liefert die Magnetostriktion ebenso wie die thermische Ausdehnung Informationen, die über die bloßen strukturellen Änderungen hinausgehen. Aus der Magnetostriktion lässt sich beispielsweise eine Aussage über die uniaxiale Druckabhängigkeit der Magnetisierung ableiten. In Kombination mit anderen thermodynamischen Größen kann man aus Magnetostriktion und thermischer Ausdehnung auch Aussagen über die uniaxialen Druckabhängigkeiten von Übergangstemperaturen und -feldern folgern.

Die beiden in der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergangsmetalloxide, das multiferroische GdMnO_3 sowie das metamagnetische $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $0.2 \leq x \leq 0.5$, lassen eine enge Kopplung zwischen den magnetischen und elektrischen Eigenschaften sowie strukturellen und orbitalen Freiheitsgraden vermuten. Die Untersuchung der magnetoelastischen Kopplung sollte daher Rückschlüsse auf die Mechanismen erlauben, dem komplexen Wechselspiel unterschiedlicher Freiheitsgrade zugrunde liegenden.

In einigen orthorhombischen Seltenerd-Manganaten, zu denen neben TbMnO_3 auch GdMnO_3 gehört, führt dieses komplexe Wechselspiel zu einer ungewöhnlich starken Kopplung zwischen magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Unter anderem diese Beobachtung hat zu einer deutlichen Belebung des Interesses an multiferroischen Materialien geführt, die sich durch eine Koexistenz von magnetischer und ferroelektrischer Ordnung auszeichnen[2, 3]. Bei vielen multiferroischen Materialien tritt die magnetische innerhalb der ferroelektrischen Ordnung auf und die entsprechenden Ordnungstemperaturen T_{FE} bzw. T_{N} liegen auf deutlich unterschiedlichen Skalen[4–6]. Im Gegensatz dazu gehört GdMnO_3 zu einer neuen Klasse multiferroischer Materialien, bei denen Ferroelektrizität innerhalb der magnetisch geordneten Phase auftritt[7]. Insbesondere im Fall des zu GdMnO_3 benachbarten TbMnO_3 haben sich in jüngster Zeit die Hinweise verdichtet, dass es in

dieser neuen Klasse magnetoelektrischer Materialien gerade die komplexe magnetische Ordnung mit einer nicht-kollinearen Spinstruktur ist, welche die ferroelektrische Ordnung induziert[8–11]. Über die Kopplung zwischen magnetischer und ferroelektrischer Ordnung in GdMnO_3 ist dagegen weit weniger bekannt. Dies liegt daran, dass die Untersuchung der magnetischen Struktur mittels Neutronenstreuung auf Grund des hohen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen von Gd in natürlicher Isotopenzusammensetzung schwierig ist. Während in TbMnO_3 eine ferroelektrische Ordnung auch ohne angelegtes Magnetfeld auftritt, wird diese in GdMnO_3 erst in einem endlichen Magnetfeld parallel zur b -Achse stabilisiert. Die Zielsetzung bei den Untersuchungen an GdMnO_3 war es, aus der Analyse der magnetoelastischen Kopplung Rückschlüsse auf die Mechanismen der ungewöhnlich starken Kopplung zwischen magnetischer und ferroelektrischer Ordnung abzuleiten. Zu diesem Zweck wurden dilatometrische Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld und der Magnetostriktion an GdMnO_3 durchgeführt.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung der Kopplung zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Struktur in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $0.2 \leq x \leq 0.5$. Die Ruthenate zeichnen sich durch eine ganze Reihe neuer und ungewöhnlicher physikalischer Phänomene aus. Zu nennen ist hier neben der unkonventionellen Supraleitung mit einem bislang unverstandenen Kopplungsmechanismus in Sr_2RuO_4 [12, 13] auch der metamagnetische quantenkritische Endpunkt in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, in dessen Nähe ein ungewöhnliches Verhalten des elektrischen Widerstands auftritt[14–16]. Im Gegensatz zu den Ionen der $3d$ -Übergangsmetalle besitzen die Ionen der $4d$ -Übergangsmetalle, wie das Ruthenium, deutlich ausgedehntere d -Orbitale. Dies führt zu einer stärkeren Hybridisierung zwischen den $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs und den $4d$ -Orbitalen der Übergangsmetallionen. Eine Folge davon ist eine deutlich stärkere Tendenz zu itinerantem Verhalten der Elektronen sowie eine starke Kopplung zwischen strukturellen Freiheitsgraden und den magnetischen und elektronischen Eigenschaften[17]. Insbesondere in der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ führt das enge Wechselspiel zwischen strukturellen, orbitalen und magnetischen Freiheitsgraden zu einem reichhaltigen Phasendiagramm, welches allein durch strukturelle Verzerrungen bei der isovalenten Substitution von Sr durch das kleinere Ca entsteht[18–22]. Die Ca-Dotierung führt sukzessive zu einer Drehung, Kippung und Stauchung der RuO_6 -Oktaeder. Diese strukturellen Änderungen verwandeln den unkonventionellen Supraleiter Sr_2RuO_4 in den antiferromagnetischen Mott-Isolator Ca_2RuO_4 . Die zunehmende Drehung der Oktaeder bei abnehmender Sr-Konzentration x führt zunächst zur Stabilisierung ferromagnetischer Korrelationen. Mit einsetzender Kippung für $x < 0.5$ werden diese unterdrückt. Die magnetischen Eigenschaften sind dann geprägt durch starke antiferromagnetische Korrelationen[21]. Bei $x = 0.2$ tritt im Magnetfeld ein metamagnetischer Übergang auf. Die Magnetisierung steigt dabei auf Werte an, die vergleichbar sind mit jenen, die man in der Region starker ferromagnetischer

Korrelationen bei $x = 0.5$ beobachtet[22]. Ebenfalls in dieser Region des Phasendiagramms von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ beobachtet man stark erhöhte elektronische Beiträge zur spezifischen Wärme, die eine ausgeprägte Magnetfeldabhängigkeit aufweisen[22–24]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die magnetoelastische Kopplung in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $0.2 \leq x \leq 0.5$ untersucht. Die Unterdrückung der ferromagnetischen Fluktuationen für $x < 0.5$ korreliert mit dem Einsetzen der Oktaederkippung. Unklar ist jedoch, welche Rolle die zunehmende Kippung der Oktaeder dabei spielt. Die Untersuchung der strukturellen Änderungen am metamagnetischen Übergang sollte in dieser Frage neue Erkenntnisse liefern. Ebenfalls offen ist, ob auch für $x = 0.5$ ein metamagnetischer Übergang, gegebenenfalls mit deutlich reduzierter Energieskala, auftritt. Zur Klärung dieser Fragen wurden dilatometrische Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld und der Magnetostriktion durchgeführt. Darüber hinaus wird auch das ungewöhnliche Verhalten der spezifischen Wärme anhand neuer Messungen im Magnetfeld untersucht.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit schließlich ist apparativer Natur und befasst sich mit der Weiterentwicklung eines von T. Auweiler aufgebauten kapazitiven Dilatometers, das für hochaufgelöste Messungen von Längenänderungen als Funktion von Temperatur oder Magnetfeld eingesetzt wird. Das besondere an der Konstruktion dieses Dilatometers ist, dass der Messkondensator auf konstanter Temperatur gehalten und nur die Temperatur der Probenauflage variiert wird. Konstruktionsbedingt kommt es dadurch zu einem Temperaturgradienten in der Probe, der neben einer inhomogenen Probentemperatur auch zu einem, von der Wärmeleitfähigkeit der Probe abhängigen Zelleffekt führt. Der Temperaturgradient kann also gleich in mehrfacher Hinsicht zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen. Insbesondere bei höheren Temperaturen, also auch höheren Temperaturgradienten in der Probe, wird dieses Problem relevant. Das Ziel der an diesem Dilatometer vorgenommenen Modifikationen war es, den Temperaturgradienten unter Kontrolle zu bringen und so einen reproduzierbaren Zelleffekt auch bei höheren Temperaturen zu realisieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. Im ersten Kapitel sind einige thermodynamische Grundlagen zusammengefasst, die bei der Diskussion der Messdaten benötigt werden. Das zweite Kapitel ist der Vorstellung der Messmethode der kapazitiven Dilatometrie sowie der Dokumentation und Diskussion der Weiterentwicklung des Dilatometers gewidmet. Im dritten Kapitel schließlich werden das multiferroische Seltenerd-Manganat GdMnO_3 vorgestellt und die Ergebnisse der dilatometrischen Messungen daran präsentiert und diskutiert. Die Untersuchungen an $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ sind Gegenstand des vierten Kapitels. Auch dieses Kapitel beginnt zunächst mit einem Überblick über Bekanntes bevor dann die neuen Ergebnisse folgen. Im Anhang dieser Arbeit sind weitere Messungen sowie die Umbauten an einem Tieftemperatur-Kalorimeter dokumentiert.

1. Einleitung

2. Thermodynamische Grundlagen

Auf den folgenden Seiten sollen in knapper Form die thermodynamischen *Werkzeuge*, die später bei der Diskussion der Messergebnisse Verwendung finden, bereit gestellt werden. Für eine umfassende Darstellung sei auf die klassischen Lehrbücher zur Thermodynamik[25–28] bzw. die Skripte zu den Vorlesungen *Statistische Physik* von E. Müller-Hartmann[29] und *Basic Aspects of Modern Solid State Physics* von D. Khomskii [30] verwiesen. Speziell zur thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen gibt es einen ausführlichen Übersichtsartikel von T. Barron *et al.* [31]. Weitergehende Informationen zur Magnetostraktion findet man in dem Übersichtsartikel von B. Chandrasekhar *et al.* [32] und dem Buch *Magnetostriction* von E. du Trémolet de Lacheisserie[1].

2.1. Thermodynamische Potentiale

Der thermodynamische Zustand eines Systems wird durch thermodynamische Potentiale und ihre Abhängigkeit von bestimmten extensiven Variablen wie innerer Energie U , Volumen V , Teilchenzahl N oder Entropie S sowie intensiver Größen wie Druck p , chemischem Potential μ oder Temperatur T , beschrieben. Der Name "thermodynamisches Potential" rührt daher, dass man aus diesen Funktionen die Zustandsgrößen eines Systems durch Differentiation erhält[29]. Das erste thermodynamische Potential ist die innere Energie

$$U = U(S, V, N) = TS - pV + \mu N \quad (2.1)$$

mit dem totalen Differential

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (2.2)$$

Durch Legendre-Transformation [29] geht man zu anderen thermodynamischen Potentialen über. Anschaulich gesprochen bedeutet dies, dass man die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials von einer extensiven gegen die Abhängigkeit der konjugierten intensiven Größe tauscht. Weitere, auf diesem Weg generierte thermodynamische Potentiale sind die freie Energie

$$F = F(T, V, N) = U - TS \quad \text{mit} \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (2.3)$$

und die freie Enthalpie

$$G = G(T, p, N) = U - TS + pV \quad \text{mit} \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (2.4)$$

2.2. Thermische Ausdehnung

Als thermische Ausdehnung bezeichnet man die Volumenänderung ΔV von Materie in Folge einer Temperaturänderung ΔT bei konstantem Druck. Der isobare Volumenausdehnungskoeffizient $\beta(T)_p$ wird definiert durch [30, 31]

$$\beta(T)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.5)$$

Aus dem Differential der freien Enthalpie¹ $G(p, T) = E - TS + pV$ erhält man den Volumenausdehnungskoeffizient $\beta(T)_p$ als zweite Ableitung von $G(p, T)$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{und} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \cdot \beta(T)_p \quad (2.8)$$

Die für Festkörper experimentell relevante Größe ist der isobare lineare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_i(T) = \frac{1}{L_i} \left(\frac{\partial L_i}{\partial T} \right)_p, \quad (2.9)$$

der die relative Längenänderung $\frac{\Delta L_i}{L_i}$ längs einer bestimmten Richtung i beschreibt. Im Allgemeinen wird die lineare thermische Ausdehnung durch einen Tensor zweiter Stufe α_{ij} beschrieben:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}} \quad (2.10)$$

mit dem Spannungstensor σ_{ij} , der Druck und Scherkräfte² beschreibt und dem Verzerrungstensor ϵ_{ij} , der durch

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (2.11)$$

definiert wird. Dabei sind die u_i die Komponenten eines Vektorfeldes $\vec{u}(\vec{r})$, das die jeweilige Verschiebung $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ des Punktes \vec{r} bei Verzerrung des Festkörpers angibt. Die Diagonalelemente ϵ_{ii} entsprechen den uniaxialen relativen Längenänderungen $\frac{\Delta L_i}{L_i}$. Während die Diagonalelemente α_{ii} die lineare thermische Ausdehnung

¹Die Teilchenzahl N sei im Folgenden als konstant angenommen.

²Die Diagonalelemente des Spannungstensors σ_{ij} entsprechen uniaxialem Druck. Man beachte, dass $\sigma_{ii} = -p_i$.

beschreiben, kommt es beim Auftreten von Nebendiagonalelementen α_{ij} ($i \neq j$) neben einer Volumenänderung auch zu einer Änderung der Form des Festkörpers als Funktion der Temperatur. Für den Volumenausdehnungskoeffizienten gilt allgemein $\beta = \text{Spur } a_{ij}$. Für isotrope Systeme ist also $\beta(T) = 3 \cdot \alpha(T)$, wobei $\alpha(T)$ die thermische Ausdehnung entlang einer beliebigen Richtung ist.

Im anisotropen Fall genügt die Kenntnis der thermischen Ausdehnung entlang einer Achse nicht mehr, um auf die Volumenausdehnung schließen zu können. Da jedoch die Spur eines Tensors 2. Stufe unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems ist, lässt sich $\beta(T) = \text{Spur } a_{ij}$ immer durch Messungen der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang dreier orthogonaler Kristallrichtungen bestimmen. Bei axialer Kristallsymmetrie (tetragonale, hexagonale oder trigonale Struktur) genügt es, den linearen Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur Hauptsymmetrieachse zu messen. Sei c die Richtung der Hauptsymmetrieachse und a eine Richtung senkrecht dazu, dann gilt

$$\alpha_{\perp} = \alpha_a = \alpha_{11} = \alpha_{22} \quad (2.12)$$

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_c = \alpha_{33} \quad (2.13)$$

und für den Volumenausdehnungskoeffizienten gilt

$$\beta(T) = \text{Sp} a_{ij} = 2 \cdot \alpha_{\perp}(T) + \alpha_{\parallel}(T). \quad (2.14)$$

Für eine orthorhombische Struktur müssen hingegen die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang aller drei orthogonalen Richtungen bekannt sein.

Der Ausdruck in Gl. 2.8, welcher die Temperaturabhängigkeit des Volumens mit der hydrostatischen Druckabhängigkeit der Entropie verknüpft, stellt eine der Maxwell-Relationen der Thermodynamik dar. Eine analoge Aussage lässt sich auch für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i(T)$ und die uniaxiale Druckabhängigkeit der Entropie formulieren. Dazu geht man über zu der auf das Volumen bezogenen freien Enthalpiedichte $g = G/V$

$$dg = -s dT + \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} \quad (2.15)$$

mit der Entropiedichte $s = S/V$ sowie dem Verzerrungstensor ε_{ij} und dem Spannungstensor σ_{ij} . Betrachtet man nur uniaxiale Drücke und Längenänderungen, so wird dies zu

$$dg = -s dT - \varepsilon_{ii} dp_i. \quad (2.16)$$

und man erhält die Maxwell-Relation

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p_i}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ii}}{\partial T}\right)_{p_i} = \alpha_i(T) \quad (2.17)$$

bzw.³

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p_i} \right)_T = \frac{1}{L_i} \left(\frac{\partial L_i}{\partial T} \right)_{p_i} = \alpha_i(T). \quad (2.18)$$

Die (lineare) thermische Ausdehnung spiegelt demnach also stets die (uniaxiale) Druckabhängigkeit der Entropie wieder. Auf Grund des negativen Vorzeichens in den Gln. 2.17 und 2.8 bedeutet also eine negative (lineare) thermische Ausdehnung stets, dass die Entropie eines Systems unter (uniaxialem) Druck zunimmt.

Die Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ erfolgt, wie in Kapitel 3 erläutert wird, über eine hochaufgelöste Messung der relativen Längenänderung $\Delta L_i/L_i$ entlang einer Achse i des Festkörpers.

2.3. Magnetostriktion

Neben der Temperatur stellt auch das Magnetfeld einen Parameter dar, der sowohl Ausdehnung als auch Form eines Festkörpers beeinflussen kann. Man bezeichnet dieses Phänomen, das auf der oft sehr schwachen Kopplung zwischen Magnetismus und Struktur beruht, als Magnetostriktion. Der isotherme Magnetostriktionskoeffizient λ_{ijk} verknüpft kleine Änderungen der Verzerrung ϵ_{ij} mit einem Magnetfeld H_k [32]

$$d\epsilon_{ij} = \lambda_{ijk} dH_k \quad (2.19)$$

Eine andere Antwort des Systems auf ein externes Magnetfeld H ist die Magnetisierung M . Die magnetische Suszeptibilität χ beschreibt die Kopplung

$$dM_k = \chi_{kl} dH_l \quad (2.20)$$

zwischen Magnetisierung und Magnetfeld. Aus dem totalen Differential der freien Energiedichte⁴

$$d\frac{F}{V} = \frac{S}{V} dT + \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} - \frac{M_k}{V} dH_k \quad (2.21)$$

kann man eine Maxwell-Relation ableiten, die die Magnetfeldabhängigkeit der Verzerrungen mit der Druckabhängigkeit der Magnetisierung verknüpft [32]:

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial H_k} \right)_{T, \sigma_{ij}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, H_k}. \quad (2.22)$$

Von besonderer Bedeutung sind auch hier wieder nur die uniaxialen Längenänderungen $\epsilon_{ii} = \Delta L_i/L_i$ und Drücke $\sigma_{ii} = -p_i$. Damit wird Gl. 2.22 zu

$$\left(\frac{\partial \Delta L_i/L_i}{\partial H_k} \right)_{T, p_i} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial M_k}{\partial p_i} \right)_{T, H_k}. \quad (2.23)$$

³Eine Dimensionsbetrachtung zeigt $\left[\frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial p_i} \right] = \frac{1}{\text{m}^3} \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{1}{\text{K}} = [\alpha]$.

⁴Man beachte, dass $-pdV$ äquivalent ist zu $+\sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$.

Die uniaxiale Längenänderung $\Delta L_i/L_i$ im Magnetfeld $H||k$ gibt also Auskunft über die uniaxiale Druckabhängigkeit der Komponente M_k der Magnetisierung. Für einen Paramagneten hat der Suszeptibilitätstensor Diagonalgestalt ($\chi_{ii} = \chi_i$) und für die Magnetisierung gilt $M_i = \chi_i H_i$. Damit wird Gl. 2.23 zu

$$\left(\frac{\partial \Delta L_i/L_i}{\partial H_i} \right)_{T, p_i} = -H_i \frac{1}{V_{\text{mol}}} \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial p_i} \right)_{T, H_i}, \quad (2.24)$$

wenn χ_i die auf ein Mol bezogene Suszeptibilität ist. Man erkennt, dass die longitudinale Magnetostriktion $H||\Delta L_i/L_i$ eines Paramagneten die uniaxiale Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\frac{\partial \chi_i}{\partial p_i}$ misst. Aus Gl. 2.24 folgt weiterhin, dass für einen Paramagneten $\Delta L_i/L_i \sim H^2$ gilt.

2.4. Phasenübergänge

Als thermodynamische Phase eines Systems bezeichnet man die Gesamtheit aller Gleichgewichtszustände⁵ für die die freie Enthalpie $G(T, p, \vec{H}, \dots)$ eine analytische Funktion der intensiven Variablen T, p, \vec{H}, \dots ist. Daraus folgt direkt, dass sich innerhalb einer Phase die thermodynamischen Eigenschaften wie Wärmekapazität, thermische Ausdehnung, Magnetostriktion, magnetische Suszeptibilität usw. *glatt* verhalten, da sie als Ableitungen der freien Enthalpie, also einer beliebig oft differenzierbaren Funktion ebenfalls beliebig oft differenzierbar sind.

Beim Übergang von einer Phase in eine andere Phase existiert hingegen ein kritischer Wert für die betreffende intensive Variable, etwa die Temperatur oder das Magnetfeld, an dem die freie Enthalpie nicht-analytisch ist. Die Abhängigkeit der freien Enthalpie von der entsprechenden Variable wird in den beiden Phasen durch unterschiedliche Funktionen beschrieben. Dies äußert sich im Auftreten von Unstetigkeiten in der ersten oder zweiten Ableitung der freien Enthalpie:

$$S = \frac{\partial G}{\partial T} \quad C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad (2.25)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p_i} \quad \beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p_i \partial T} \quad (2.26)$$

$$M_i = \frac{\partial G}{\partial H_i} \quad \chi_i = \frac{\partial M_i}{\partial H_i} = -\frac{\partial^2 G}{\partial p_i \partial T} \quad (2.27)$$

Hierbei kann es sich sowohl um einen Sprung beim kritischen Wert der betreffenden Variable als auch um eine Divergenz der jeweiligen Größe bei Annäherung an den kritischen Wert handeln.

⁵Das sind jene Zustände, für die die freie Enthalpie $G(T, p, \vec{H}, \dots)$ als Funktion der intensiven Variablen T, p, \vec{H}, \dots minimal wird.

Auf Ehrenfest geht eine Unterteilung der Phasenübergänge zurück, die unterscheidet zwischen Phasenübergängen 1. Ordnung, bei denen eine erste Ableitung der freien Enthalpie, also beispielsweise die Entropie oder die Länge eine Unstetigkeit aufweist und Phasenübergängen 2. Ordnung, bei denen erst eine zweite Ableitung der freien Enthalpie, also entsprechend die spezifische Wärme oder die thermische Ausdehnung eine Unstetigkeit aufweist.

Betrachtet man beispielsweise die relative Längenänderung $\Delta L/L$ als Funktion der Temperatur an einem Phasenübergang bei T_c , so kann man für das anomale Verhalten an einem Phasenübergang zwei Fälle unterscheiden:

1. Zeigt $\Delta L/L$ einen Sprung bei T_c , so divergiert $\alpha(T)$ bei T_c . Dies entspricht einer Unstetigkeit in einer ersten Ableitung der freien Enthalpie und damit einem Phasenübergang 1. Ordnung.
2. Zeigt $\Delta L/L$ einen Knick bei T_c , so weist $\alpha(T)$ bei T_c einen Sprung auf. Damit tritt eine Unstetigkeit erst in der zweiten Ableitung auf und es liegt ein Phasenübergang 2. Ordnung vor.

In analoger Weise lassen sich auch die Anomalien der Magnetostriktion zuordnen. Im Experiment sind Sprünge oder Knicke jedoch verbreitert oder verrundet, was auf Probeninhomogenitäten oder Fluktuationen [30] zurückgeführt werden kann.

Eine andere, phänomenologische Unterscheidung von Phasenübergängen geht auf Landau zurück [28, 30]. In der Landau-Theorie wird zur Beschreibung eines Phasenübergangs ein Ordnungsparameter η eingeführt, der in der einen Phase einen endlichen Wert aufweist und in der anderen Phase verschwindet. Bei dem Ordnungsparameter handelt es sich um eine extensive Größe, die sich bei Annäherung an den Phasenübergang in charakteristischer Weise ändert. Springt dieser Ordnungsparameter η am Phasenübergang unstetig auf Null, so handelt es sich nach der Landau-Klassifikation um einen diskontinuierlichen Phasenübergang, der einem Ehrenfestischen Phasenübergang 1. Ordnung entspricht. Geht der Ordnungsparameter η hingegen am Phasenübergang stetig gegen Null, so ist dies in der Landau-Klassifikation ein kontinuierlicher Phasenübergang, der einem Ehrenfestischen Phasenübergang 2. Ordnung entspricht. Kernstück der Landau-Theorie ist die Landau-Entwicklung der freien Enthalpie⁶ $G = G(T, \phi)$ in der Umgebung des Phasenübergangs nach Potenzen des Ordnungsparameters η [30]

$$G(T, \phi, \eta) = G_0 + \alpha(T, \phi)\eta + A(T, \phi)\eta^2 + C(T, \phi)\eta^3 + B(T, \phi)\eta^4 + \dots \quad (2.28)$$

⁶Häufig wird statt der freien Enthalpie auch die freie Energie verwendet. Diese besitzt jedoch im Gegensatz zur freien Enthalpie nur die Temperatur als intensive Variable. Die Verwendung der freien Enthalpie statt der freien Energie für die Landau-Entwicklung bietet daher den Vorteil, dass auch Phasenübergänge als Funktion anderer intensiver Variablen wie Druck oder Magnetfeld beschreiben werden können.

Dabei steht ϕ als Platzhalter für die zum extensiven Ordnungsparameter konjugierte intensive Variable. Den Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters erhält man nun durch Minimierung von $G(T, \phi, \eta)$. Die Landau-Entwicklung Gl. 2.28 liefert ein thermodynamisches Potential, aus dem das Verhalten der thermodynamischen Eigenschaften in der Umgebung des Phasenübergangs berechnet werden kann. Mittels Landau-Theorie kann man zeigen, dass es an einem diskontinuierlichen Phasenübergang (1. Ordnung) zu hysteretischem Verhalten sowie der Koexistenz der beiden Phasen kommen kann, während dies für einen kontinuierlichen Phasenübergang (2. Ordnung) ausgeschlossen ist. Eine Erweiterung der Landau-Theorie, die von einem homogenen Ordnungsparameter η ausgeht, stellt die Ginzburg-Landau-Theorie dar, die auch räumliche und zeitliche Variationen des Ordnungsparameters berücksichtigt, indem ein ortsabhängiger Ordnungsparameter $\eta(\vec{r})$ eingeführt wird [30]. Als Molekularfeld-Theorie bleiben in der Landau-Theorie Fluktuationen des Ordnungsparameters unberücksichtigt. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung wird jedoch das thermodynamische Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs stark durch Fluktuationen beeinflusst, die zu Abweichungen von dem, durch die Landau-Theorie vorhergesagten Verhalten führen. Allgemein kann man sagen, dass die Landau-Theorie ihre Gültigkeit verliert, wenn der Mittelwert der Fluktuationen des Ordnungsparameters vergleichbar mit der Größe des Ordnungsparameters selbst wird, also $\langle(\eta - \langle\eta\rangle)^2\rangle \sim \eta^2$ [30].

Das singuläre Verhalten einiger thermodynamischer Größen in der Nähe eines Phasenübergangs bei T_c folgt meist einem Potenzgesetz $(T - T_c)^\lambda$, wobei λ als der kritische Exponent bezeichnet wird. Aus der Landau-Theorie erhält man für das Verhalten des Ordnungsparameters η für $T \rightarrow T_c$ [30]

$$\eta \sim |T - T_c|^\beta \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{2}. \quad (2.29)$$

Für die spezifische Wärme erhält man

$$c_p \sim \cdot |T - T_c|^\alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = 0, \quad (2.30)$$

was dem Sprung in der spezifischen Wärme bei einen Übergang 2. Ordnung bei T_c entspricht. Für die Suszeptibilität erhält man

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = 1, \quad (2.31)$$

was dem Curie-Weiss-Gesetz, also der Divergenz der Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase für $T \rightarrow T_c$ entspricht. Im Experiment zeigen sich jedoch häufig Abweichungen von den Werten der kritischen Exponenten, die die Landau-Theorie liefert. Die Landau-Theorie liefert also lediglich eine qualitative Beschreibung des Verhaltens thermodynamischer Größen am Phasenübergang, was angesichts der Einfachheit des Ansatzes allerdings beachtlich ist. Die kritischen Exponenten der Landau-Theorie sind unabhängig von der Dimension und der Art der

Wechselwirkungen. Bei Mitnahme der in der Molekularfeldtheorie unberücksichtigten Fluktuationen zeigt sich jedoch, dass das Verhalten am Phasenübergang auch von der Dimension und von der Symmetrie und Reichweite der Wechselwirkung abhängt[33]. Für einen Überblick über die kritischen Exponenten verschiedener Modell-Systeme (Ising, Heisenberg, u.a.) sei auf Ref. [33] verwiesen. In dem Übersichtsartikel von G. Stewart *Non-Fermi-liquid in d- and f-electron metals* [34] findet man desweiteren eine Übersicht über die unterschiedlichen kritischen Exponenten bei Anwesenheit antiferro- oder ferromagnetischer Spin-Fluktuationen in zwei und drei Dimensionen.

2.4.1. Uniaxiale Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur

Die hydrostatische Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur T_c eines Phasenübergangs 1. Ordnung ist über die Clausius-Clapeyron-Gleichung mit dem Verhältnis des Sprungs des Volumens ΔV und der Entropie ΔS verknüpft

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{p \rightarrow 0} = \frac{\Delta V}{\Delta S}. \quad (2.32)$$

Mit $\Delta V = \sum_i V \frac{\Delta L_i}{L_i}$ erhält man für die uniaxialen Druckabhängigkeiten

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p_i}\right)_{p_i \rightarrow 0} = V \frac{\Delta L_i / L_i}{\Delta S}. \quad (2.33)$$

Im Falle eines Phasenübergangs 2. Ordnung ist $\Delta S = 0$. Für diesen Fall lässt sich aus dem totalen Differential der freien Enthalpie die Ehrenfest-Relation

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p_i}\right)_{p_i \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} T_c \frac{\Delta \alpha_i}{\Delta c_p} \quad (2.34)$$

ableiten. Dabei sind $\Delta \alpha_i$ und Δc_p die Sprünge der thermischen Ausdehnung und der auf ein Mol bezogenen spezifischen Wärme bei T_c . V_{mol} ist das Molvolumen. Da sowohl der Sprung der Entropie ΔS als auch die Anomalie der spezifischen Wärme stets positiv sind, kann man in beiden Fällen aus dem Vorzeichen der Anomalie der thermischen Ausdehnung eine Aussage darüber ableiten, ob T_c unter Druck sinkt oder steigt.

2.4.2. Uniaxiale Druckabhängigkeit des Übergangsfeldes

Für Magnetfeld-getriebene Phasenübergänge lassen sich analoge Aussagen für die uniaxialen Druckabhängigkeiten des Übergangsfeldes angeben. Für einen Übergang 1. Ordnung erhält man als Pendant zur Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial p_i}\right)_{p_i \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} \frac{\Delta L_i / L_i}{\Delta M_{\text{mol}}}. \quad (2.35)$$

Dabei ist V_{mol} das Molvolumen und ΔM_{mol} der Sprung in der auf ein Mol bezogenen Magnetisierung in einem Magnetfeld $H||i$. Zu beachten ist, dass sowohl der Sprung in der Länge als auch in der Magnetisierung positiv oder negativ ausfallen können. Für eine qualitative Diskussion der Druckabhängigkeit muss also neben der Magnetostriktion auch das Verhalten der Magnetisierung am Übergang bekannt sein. Für einen Phasenübergang 2. Ordnung ist die uniaxiale Druckabhängigkeit durch die Ehrenfest-Relation

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial p_i}\right)_{p_i \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} \frac{\Delta \frac{\partial L_i/L_i}{\partial H}}{\Delta \frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial H}} \quad (2.36)$$

gegeben. Dabei sind $\Delta \frac{\partial L_i/L_i}{\partial H}$ und $\Delta \frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial H}$ die Sprünge der Magnetostriktion und der Magnetisierung bei T_c .

2.5. Grüneisen-Parameter

Der Grüneisen-Parameter Γ beschreibt das Verhältnis von thermischer Ausdehnung α_i und spezifischer Wärme c_p zueinander. Einer Definition von Garst *et al.* [35] folgend, gilt

$$\Gamma = \frac{\alpha_i}{c_p} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p_i}\right)_T}{V_{\text{mol}} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p_i}}. \quad (2.37)$$

Ist der Grüneisen-Parameter eine Konstante, so bedeutet dies, dass sich thermische Ausdehnung und spezifische Wärme in gleicher Weise ändern. Für ein System, in dem lediglich phononische Beiträge zur thermischen Ausdehnung vorliegen, kann man sich diese Kopplung zwischen thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme leicht plausibel machen. Man kann zeigen, dass in einem realen Kristall mit anharmonischem Gitterpotential die Phononenfrequenzen vom Volumen des Kristalls abhängen⁷, was überhaupt erst zu phononischen Beiträgen zur thermischen Ausdehnung des Kristalls führt[36, 37]. Daraus ergibt sich, dass auch die Beiträge der einzelnen Phononenmoden zur spezifischen Wärme eine Volumenabhängigkeit besitzen. Zur Beschreibung dieser Volumenabhängigkeit einer Phononenmode mit dem Wellenvektor \vec{k} , der Polarisation s und der Frequenz $\omega_s(\vec{k})$ führt man den Grüneisen-Parameter⁸

$$\gamma_{\vec{k},s} = - \frac{\partial(\ln \omega_s(\vec{k}))}{\partial(\ln V)} \quad (2.38)$$

⁷Im Gegensatz zum Modell des harmonischen Oszillators nimmt für ein anharmonisches Potential der mittlere Teilchenabstand für höher angeregte Schwingungszustände zu und der Abstand zwischen den Energieniveaus des Oszillators wird kleiner.

⁸Um den in den folgenden Ausführungen diskutierten Grüneisen-Parameter für rein phononische Beiträge zur thermischen Ausdehnung von dem in G. 2.37 definierten allgemeinen Grüneisen-Parameter zu unterscheiden, wird im Folgenden γ statt Γ verwendet.

2. Thermodynamische Grundlagen

ein. Definiert man γ als den mit dem jeweiligen Beitrag zur spezifischen Wärme gewichteten Durchschnitt der jeweiligen $\gamma_{\vec{k},s}$ der Phononenmoden, so erhält man für den phononischen Beitrag zur thermischen Ausdehnung

$$\beta = 3\alpha = \gamma c_v \kappa_T, \quad (2.39)$$

wobei $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ die isotherme Kompressibilität ist. Im Allgemeinen ist γ temperaturabhängig, weil die einzelnen Beiträge $\gamma_{\vec{k},s}$ unterschiedliche Volumenabhängigkeiten besitzen. Ein temperaturabhängiger Grüneisen-Parameter bedeutet, dass spezifische Wärme und thermische Ausdehnung unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Im Debye-Modell ($\omega = ck, \omega \leq \omega_D$) erhält man für jede Mode die gleiche Volumenabhängigkeit und der Grüneisen-Parameter

$$\gamma = -\frac{\partial(\ln \omega_D)}{\partial(\ln V)} \quad (2.40)$$

ist eine Konstante [37]. Dies impliziert, dass nach Gl. 2.39 der phononische Beitrag zur thermischen Ausdehnung die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die spezifische Wärme aufweist, also

$$\alpha \sim \begin{cases} T^3 & \text{für } T \rightarrow 0, \\ \text{konstant} & \text{für } T \gg \Theta_D. \end{cases} \quad (2.41)$$

Dabei ist $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ die Debye-Temperatur. Auch wenn für einen realen Kristall γ im Allgemeinen temperaturabhängig ist, so ist zu erwarten, dass der Grüneisen-Parameter γ der phononischen Beiträge für $T \rightarrow 0$ einem konstanten Wert zustrebt und für $T \gg \Theta_D$ ebenfalls konstant wird [37], so dass im Limit sehr kleiner und sehr großer Temperaturen für den phononischen Beitrag zur thermischen Ausdehnung das in Gl. 2.41 dargestellte Verhalten zu erwarten ist.

Die allgemeine Definition des Grüneisen-Parameters Γ in Gl. 2.37 lässt erkennen, dass Γ sowohl mit negativem als auch positivem Vorzeichen, eben dem jeweiligen Vorzeichen der thermischen Ausdehnung auftritt. Die Bedeutung des unterschiedlichen Vorzeichens von Γ wird deutlich, wenn man das isentrope Verhalten, also $dS = 0$ betrachtet [35]

$$\Gamma = \frac{1}{V_{\text{mol}} T} \left(\frac{\partial T}{\partial p_i} \right)_S. \quad (2.42)$$

Der Grüneisen-Parameter ist also ein Maß dafür, wie sich die Temperatur eines Systems unter isentroper Änderung des Drucks ändert. Das Vorzeichen des Grüneisen-Parameters entspricht damit dem Vorzeichen der Steigung der Isentropen in der p - T -Ebene [35]. Demnach spiegelt der Vorzeichenwechsel des Grüneisen-Parameters bei einem Druck-induzierten Phasenübergang die Änderungen der

2.6. Grüneisen-Skalierung von spezifischer Wärme und thermischer Ausdehnung

Druckabhängigkeit der Entropie unter- und oberhalb des Phasenübergangs wieder. Das Analogon zum Grüneisen-Parameter für Magnetfeld-induzierte Phasenübergänge ist der magnetokalorische Effekt

$$\Gamma_H = \frac{-\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_H}{c_H} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S. \quad (2.43)$$

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Quantenphasenübergängen, also kontinuierlichen Phasenübergänge bei $T = 0$, die bei der Variation einer der anderen intensiven Variablen wie Druck oder Magnetfeld getrieben durch Quantenfluktuationen auftreten, erweist sich der Grüneisen-Parameter als äußerst nützliches Werkzeug, da er auch bei endlichen Temperaturen charakteristische Signaturen aufweist. Für Details sei auf die Referenzen [35, 38, 39] verwiesen.

2.6. Grüneisen-Skalierung von spezifischer Wärme und thermischer Ausdehnung

Bei der Diskussion des phononischen Grüneisen-Parameters im vorigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass dieser im Debye-Modell eine Konstante ist und somit die Beiträge akustischer Phononen zur thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. In diesem Fall hängt die freie Enthalpie G nur von einer einzigen Energieskala, nämlich der Debye-Temperatur Θ_D ab. Man kann zeigen, dass diese Skalierung von thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme ganz allgemein gilt, wenn das thermodynamische Verhalten eines Systems von einer einzigen Energieskala ϵ dominiert wird. In diesem Fall gilt für den führenden Beitrag zur freien Enthalpie

$$G(T, p) = \epsilon \cdot f(T/\epsilon), \quad (2.44)$$

wobei $f(T/\epsilon)$ eine Modell-abhängige Funktion von T/ϵ ist. Für Entropie und spezifische Wärme erhält man dann

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = f'(T/\epsilon) \quad (2.45)$$

$$C_p = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{T}{\epsilon} \cdot f''(T/\epsilon). \quad (2.46)$$

Mit der Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (2.47)$$

2. Thermodynamische Grundlagen

erhält man für den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung⁹

$$\alpha_i = -\frac{1}{V_{\text{Mol}}} \frac{T}{\epsilon} \cdot f''(T/\epsilon) \cdot \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} = \frac{1}{V_{\text{Mol}}} \cdot c_p \cdot \frac{\partial(\ln \epsilon)}{\partial p_i}. \quad (2.48)$$

Dabei ist c_p die auf ein Mol bezogene spezifische Wärme und V_{Mol} das Molvolumen. Das Auftreten von nur einer dominierenden Energieskala ϵ führt also zu einer Skalierung von $\alpha_i(T)$ und $c_p(T)$ und der Skalierungsfaktor entspricht der uniaxialen Druckabhängigkeit der Energieskala.

⁹Eine Dimensionsbetrachtung liefert $\frac{1}{\text{K}} = \frac{\text{Mol}}{\text{m}^3} \frac{\text{J}}{\text{Mol K}} \frac{1}{\text{J}} \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{1}{\text{K}}$ mit $[p] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$.

3. Kapazitive Dilatometrie

Die in dieser Arbeit diskutierten Messungen der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion wurden mittels kapazitiver Dilatometrie aufgenommen. Im Folgenden werde ich zunächst eine kurze Einführung in die kapazitive Dilatometrie geben, mögliche Messfehler diskutieren und die drei vorhandenen Dilatometer vorstellen. Auf eines der drei, das *TADMS*-Dilatometer zur Durchführung von Messungen im Magnetfeld gehe ich dann im Anschluss näher ein. An diesem Dilatometer wurden umfangreiche Umbauten und Erweiterungen vorgenommen, die ich im Detail vorstellen und in Hinblick auf die angestrebte Erweiterung des Messbereichs zu hohen Temperaturen hin diskutieren werde.

3.1. Das Grundprinzip der kapazitiven Dilatometrie

Der Begriff der Dilatometrie¹ bezeichnet die Messung von Längenänderungen. Die Grundidee der kapazitiven Dilatometrie besteht darin, eine Längenänderung anhand einer Kapazitätsänderung zu detektieren. Dies geschieht am einfachsten, indem man die Kapazität eines Plattenkondensators misst, der aus einer festen und

¹dilatare (lat.) = ausbreiten, dehnen

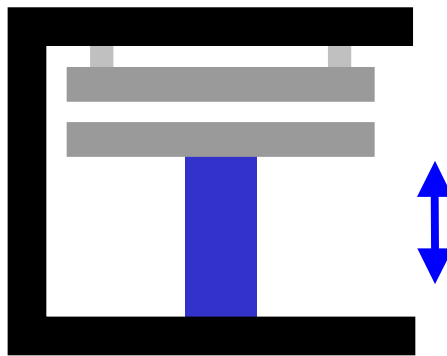


Abbildung 3.1.: Grundprinzip der kapazitiven Dilatometrie. Die Längenänderung der Probe wird auf die bewegliche Platte eines Plattenkondensators übertragen und ändert so die Kapazität des Kondensators. Auf diese Weise wird die Längenänderung in die zu messende Kapazitätsänderung umgesetzt.

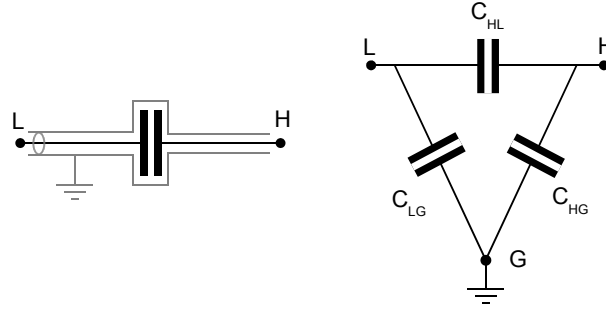


Abbildung 3.2.: Drei-Terminal-Kondensator. Links ist der Aufbau eines Drei-Terminal-Kondensators zu sehen, Terminal 1 und 2 werden von den Anschlüssen L und H der beiden Kondensatorelektroden gebildet, an Terminal 3 ist die Schirmung von Kondensatorelektroden und der gesamten Zuleitung angeschlossen. Rechts ist ein Ersatzschaltbild des Drei-Terminal-Kondensators gezeigt. Zwischen Terminal L und H liegt die zu messende Kapazität und zwischen den Terminals H und G bzw. L und G die Kapazitäten der Kondensatorelektroden und Zuleitungen gegen Schirmung.

einer beweglichen Platte besteht. Die Probe wird so in die Anordnung eingebracht, dass eine Längenänderung der Probe zu einer Änderung des Plattenabstandes der Kondensatorplatten führt (vgl. Abb. 3.1). Für die Kapazität eines idealen Plattenkondensators gilt

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad [C] = F = \frac{C}{V} = \frac{A \cdot s}{V} \quad (3.1)$$

mit der elektrischen Feldkonstante $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$, der Permittivitätszahl ε_r des Mediums zwischen den Platten, der Fläche A der Platten und dem Plattenabstand d . Somit verhält sich die die Abstandsänderung der Kondensatorplatten wie $\Delta d \sim 1/\Delta C$ zur Kapazitätsänderung.

Die Kapazitätsänderung wird typischerweise mit einer **ac**-Brückenschaltung nach Thompson unter Verwendung von 3-Terminal-Kondensatoren gemessen.[40] Terminal (1) und (2) sind dabei die beiden Kondensatorplatten H und L, Terminal (3) wird von den Schutzringen und der Schirmung des gesamten Aufbaus einschließlich der Zuleitungen gebildet und auf Masse G gelegt (vgl. Abb. 3.2). Der Referenzkondensator der Brückenschaltung ist analog aufgebaut. Durch Verwendung der 3-Terminal-Methode wird sichergestellt, dass nur die direkte Kapazität C_{HL} der beiden Platten des Plattenkondensators gemessen wird, während Steu- kapazitäten, Kapazitäten zwischen Platte und Schutzring sowie die Kapazitäten der Zuleitungen unberücksichtigt bleiben. Im Ersatzschaltbild in Abb. 3.2 werden diese störenden Beiträge in C_{HG} und C_{LG} zusammengefasst. Die Brückenschal-

tung ist so aufgebaut, dass der Beitrag C_{HG} parallel zur Sekundärwicklung der Spannungsversorgung und der Beitrag C_{LG} parallel zum Detektor der Brückenschaltung liegt, so dass sie kein Einfluss auf die Balancebedingung der Brücke haben. Eine detaillierte Darstellung dieser Brückenschaltung und der 3-Terminal-Methode findet man beispielsweise in der Diplomarbeit von R. Schefzyk [41] oder dem Handbuch der Firma *Andeen Hagerling* zur Kapazitätsmessbrücke A2500 [42]. Das intrinsisch hohe Ausflösungsvermögen der Thompson-Brücke wird erst durch Verwendung der 3-Terminal-Methode nutzbar. Um also die Kapazitätsänderungen in Folge kleinster Änderungen des Plattenabstandes messen zu können, ist eine konsequente Schirmung des gesamten Aufbaus unumgänglich. Wesentlich ist zudem, dass sich sowohl die Masse der Brückenschaltung als auch die Masse der Schirmung auf gleichem Potential befinden.

Das Auflösungsvermögen ΔL eines kapazitiven Dilatometers hängt sowohl von Auflösung der Kapazitätsmessung ΔC als auch von geometrischen Faktoren des Messkondensators wie der Größe der Kondensatorplatten πr^2 und dem Plattenabstand d ab:

$$\Delta L = \frac{\Delta C d^2}{\varepsilon_0 \pi r^2 - \Delta C d} \quad (3.2)$$

Mit den verwendeten Thompson-Brücken können Kapazitätsänderungen von weniger 10^{-6} pF gemessen. Der Plattenradius r liegt typischerweise in der Größenordnung von 10 mm und der Plattenabstand d beträgt etwa 0.2 mm. Bei einer Grundkapazität von 30 pF können so Längenänderungen in der Größenordnung von 0.1 \AA aufgelöst werden. Bei einer typischen Probenlänge von einigen mm entspricht dies einer relativen Längenänderung von 10^{-8} . Damit stellt die kapazitive Dilatometrie eine der sensitivsten Methoden zur Messung kleiner Längenänderungen von Festkörpern dar.

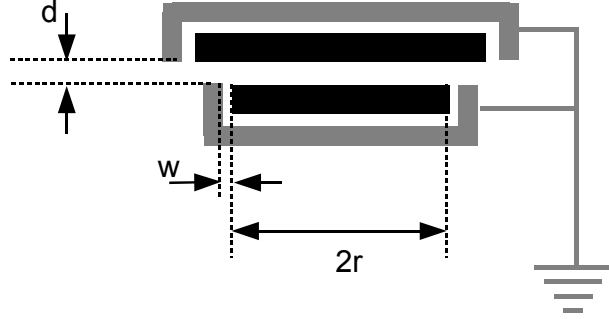
3.2. Messfehler

Eine Abweichung der gemessenen Längenänderung einer Probe von der tatsächlichen Längenänderung kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen müssen Abweichungen vom idealen Plattenkondensator, wie er Gl. 3.1 zugrunde liegt, berücksichtigt werden und zum anderen führt auch die Änderung der Geometrie des Dilatometers selbst bei der Variation externer Parameter wie Temperatur oder Magnetfeld zu einer Verfälschung der Messergebnisse. In den beiden folgenden Abschnitten werden diese Aspekte diskutiert.

3.2.1. Abweichungen vom idealen Plattenkondensator

Abweichungen vom idealen Plattenkondensator werden zum einen durch Streufelder am Rand der Kondensatorplatten und zum anderen durch Unebenheiten und

Abbildung 3.3.: Schutzringkondensator. Zur Reduktion des Einflusses von Feldinhomogenitäten am Plattenrand sind die Kondensatorplatten in geerdete Schutzringe eingelassen. Durch die Wahl unterschiedlicher Plattengrößen geht nur die Geometrie der kleineren Platte in die Kapazität ein.

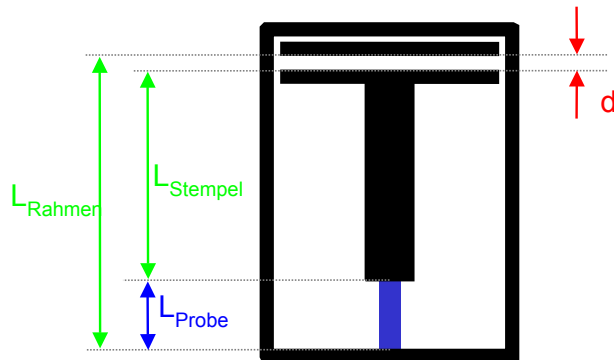


eine relative Verkipfung der Platten zueinander hervorgerufen. Um den Effekt von Streufeldern am Rand der Kondensatorplatten möglichst gering zu halten, werden in kapazitiven Dilatometern Schutzringkondensatoren eingesetzt, bei denen die Kondensatorplatten von einem geerdeten Ring umgeben sind. Abbildung 3.3 zeigt einen solchen Schutzringkondensator. Zudem wird eine Kondensatorplatte größer als die andere gewählt, um den Einfluss einer Parallelversetzung der Platten gegeneinander zu eliminieren. In die Berechnung der Kapazität geht dann nur die Geometrie der kleineren Platte ein. Sei nun wie in Abb. 3.3 skizziert r der Radius der kleineren Platte, w der Spalt zwischen Schutzring und Kondensatorplatte und d der Abstand der Kondensatorplatten, dann gilt für $w, d \ll r$ nach [43] im Vakuum

$$C = \varepsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} + \varepsilon_0 \frac{\pi r w}{d + 0.22w} + \left(1 + \frac{w}{2r}\right) \quad (3.3)$$

Es handelt sich dabei um eine Korrektur zu Gl. 3.1 für den idealen Plattenkondensator, welche die leichte Vergrößerung des effektiven Radius der kleineren Platte durch die Streufelder berücksichtigt. Mit den typischen Daten der vorhandenen Dilatometer (Plattenradius $r = 14$ mm, Plattenabstand $d = 0.2$ mm und Schutzringspalt $w = 0.08$ mm) ergibt sich durch Gl. 3.3 eine Korrektur von etwa 0.5% gegenüber dem idealen Plattenkondensator[41, 44]. Neben der geometrischen Forderung $w, d \ll r$ ist eine weitere Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. 3.3 die Ebenheit und Parallelität der Platten. Aus diesem Grund fällt dem Schleifen der Kondensatorplatten sowie der Parallelogrammaufhängung der beweglichen Platte eine hohe Bedeutung zu. Ein Maß für die Qualität eines Dilatometers hinsichtlich Ebenheit und Parallelität der Kondensatorplatten stellt die Maximalkapazität dar, die erreicht werden kann, bevor es zu einem Kurzschluss zwischen den Platten kommt. Grundsätzlich führen Unebenheiten und eine Plattenverkipfung zu einer Überschätzung der tatsächlichen Längenänderung.[41]

Abbildung 3.4.: Zur Erklärung des Zelleffekts. Neben der Längenänderung der Probe tragen auch Längenänderungen von Rahmen und Stempel zu einer Änderung des Plattenabstands d bei (siehe Text). Diese Beiträge werden im Zelleffekt zusammengefasst.



$$\Delta d = \Delta L_{\text{Rahmen}} - (\Delta L_{\text{Probe}} + \Delta L_{\text{Stempel}})$$

3.2.2. Temperaturabhängigkeit des Plattenradius

Wird bei dilatometrischen Messungen die Temperatur des Plattenkondensators verändert, so muss bei der Berechnung des Plattenabstandes aus der gemessenen Kapazität auch die thermische Ausdehnung der Kondensatorplatten berücksichtigt werden, d.h. in Gl. 3.3 tritt ein explizit temperaturabhängiger Plattenradius $r(T)$ auf.

3.2.3. Der Zelleffekt

Variation externer Parameter wie Temperatur oder Magnetfeld führen zu einer Verzerrung der Geometrie des Dilatometers, was ebenfalls zu einer Änderung des Plattenabstands führt. Diese der realen Längenänderung der Probe überlagerten Effekte werden im Zelleffekt zusammengefasst und durch Messungen an Proben mit bekannter thermischer Ausdehnung bzw. Magnetostriktion bestimmt. Die Qualität eines Dilatometers wird nicht zuletzt durch die Größe und die Reproduzierbarkeit des Zelleffekts bestimmt.

Thermische Ausdehnung

Bei temperaturabhängigen Messungen trägt neben der Längenänderung der Probe auch die Längenänderung von Rahmen und Stempel in Folge der thermischen Ausdehnung des Zellmaterials zur Änderung des Plattenabstandes bei (vgl. Abb. 3.4). Diesen Beitrag fasst man im Zelleffekt

$$\Delta L_{\text{Zelleffekt}} = \Delta L_{\text{Rahmen}} - \Delta L_{\text{Stempel}} \quad (3.4)$$

zusammen. Damit erhält man die tatsächliche Längenänderung der Probe aus der gemessenen Abstandsänderung Δd der Kondensatorplatten über

$$\Delta L_{\text{Probe}} = -\Delta d + \Delta L_{\text{Zelleffekt}}. \quad (3.5)$$

Der Zelleffekt wird bestimmt, indem man die Messdaten $\alpha_{\text{Mess}}(T)$ einer Probe mit bekannter thermischer Ausdehnung mit Literaturdaten $\alpha_{\text{Lit}}(T)$ vergleicht

$$\alpha_{\text{Zelleffekt}}(T) = \alpha_{\text{Mess}}(T) - \alpha_{\text{Lit}}(T). \quad (3.6)$$

Bei konventionellen Dilatometern besteht die gesamte Messzelle aus einem gut wärmeleitenden Material und die Temperatur des gesamten Dilatometers wird homogen geändert. Zum Zelleffekt trägt dann nur ein Stück des Rahmens bei, dessen Länge der Probenlänge entspricht, alle anderen Beiträge von Rahmen und Stempel kompensieren sich. Man misst also die thermische Ausdehnung der Probe relativ zur thermischen Ausdehnung des Dilatometermaterials. Wesentlich komplizierter wird der Zelleffekt, wenn unterschiedliche Materialien verwendet werden und Temperaturgradienten über dem Dilatometer auftreten.

Magnetostriktion

Wesentlich für Magnetostruktionsmessungen, also für dilatometrische Messungen der Probenlänge bei Variation des Magnetfeldes, ist eine konstante Temperatur von Probe und Messzelle. Die Temperaturregelung muss also in der Lage sein, Aufheizeffekte durch induzierte Wirbelströme abzufangen. Um diese Aufheizeffekte klein zu halten, werden Magnetostruktionsdilatometer häufig aus hochwertigen Materialien hergestellt, die aber dennoch über eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit verfügen, so dass sich keine Temperaturgradienten über dem Dilatometer bilden. Ein häufig eingesetztes Material ist CuBe.

Geht man davon aus, dass Aufheizeffekte durch induzierte Wirbelströme von der Temperaturregelung abgefangen werden, verbleiben zwei unterschiedliche Beiträge zum Zelleffekt bei Magnetostruktionsmessungen [44–46]:

1. **Statischer Zelleffekt:** Magnetische Verunreinigungen im Material des Dilatometers erfahren in inhomogenen Feldbereichen eine Kraft der Form $m_z \frac{\partial H}{\partial z}$, die zu einer Verformung des Dilatometers führen. Labormagnete besitzen nur einen begrenzten Homogenitätsbereich, der typischerweise kleiner als das Dilatometer ist, so dass sich Teile des Dilatometers immer in inhomogenen Feldbereichen befinden. Charakteristisch für den statischen Zelleffekt ist, dass er sehr stark von der Position des Dilatometers im Magnetfeld abhängt und auch bei Step-by-Step-Messungen² auftritt.

²Bei einer Step-by-Step-Messung wird das Magnetfeld schrittweise verändert. Ein Messpunkt wird jeweils bei konstantem Magnetfeld aufgenommen.

2. **Induktiver Zelleffekt:** Wird das Magnetfeld kontinuierlich variiert, so werden im Zellmaterial Wirbelströme induziert, auf die analog zu den oben diskutierten magnetischen Verunreinigungen im inhomogenen Feldbereich Kräfte der Form $\frac{1}{\rho} \frac{\partial H}{\partial t} \frac{\partial H}{\partial z}$ wirken, die das Dilatometer parallel zur Feldrichtung verformen. Darüberhinaus bewirken die Wirbelströme auch eine radiale Kraft der Form $\frac{1}{\rho} H \frac{\partial H}{\partial t}$, die das Dilatometer senkrecht zur Feldrichtung verzerrt. Der induktive Zelleffekt hängt stark von der Sweep-Rate des Magnetfeldes ab und wechselt das Vorzeichen, je nachdem, ob $\frac{\partial H}{\partial t} > 0$ oder $\frac{\partial H}{\partial t} < 0$. Durch Verwendung eines hochohmigen Materials wie CuBe für den Bau eines Magnetostruktionsdilatometers lässt sich der induktive Zelleffekt verringern.

Zur Bestimmung des Zelleffekts bei Magnetostruktionsmessungen werden Referenzproben mit verschwindender Magnetostruktion verwendet, besonders gut eignet sich beispielsweise einkristallines Silizium. Die bei der Eichmessung bestimmte relative Längenänderung $\frac{L(H)-L(0)}{L(0)}$ kann dann auf die Verzerrung der Zelle im Magnetfeld zurückgeführt werden und als Zelleffekt zur Korrektur von Magnetostruktionsmessungen verwendet werden. Für Messungen im Longitudinalfeld genügt es, den Zelleffekt für die bei der Messung verwendete Sweep-Rate des Magnetfeldes zu bestimmen. Im Transversalfeld muss zusätzlich noch berücksichtigt werden, dass der Zelleffekt auch von der jeweiligen Orientierung des Magnetfeldes in der Ebene senkrecht zur vertikalen Achse des Dilatometers abhängt.

3.3. Die vorhandenen Dilatometer

Derzeit stehen drei unterschiedliche Dilatometer zur Verfügung, ein viertes Dilatometer befindet sich im Aufbau. Abbildung 3.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau, der über diverse Unterschiede hinweg allen drei Dilatometern gemein ist. Die Probe wird zwischen dem Rahmen, an dem die feste Kondensatorplatte befestigt ist und dem Stempel, der die bewegliche Platte trägt, eingeklemmt. Ein Parallelogramm aus zwei CuBe-Federn verbindet Rahmen und Stempel und gewährleistet die Parallelität der Kondensatorplatten bei Veränderungen des Plattenabstands. Die Kondensatorplatten sind über Saphirplättchen isoliert in Schutzringe eingelassen. Die isolierte Befestigung der Kondensatorplatten an Rahmen und Stempel erfolgt über Kupferschrauben, die zur Vermeidung von Verspannungen in den Kondensatorplatten mit CuBe-Blattfedern unterlegt sind. Alle Dilatometer sind so beschaffen, dass der Rahmen im Bereich des Messkondensators zerlegt werden kann, um so die Platten und den Rahmen gleichzeitig schleifen zu können. Die bewegliche Platte wird dabei soweit hochgedrückt, dass sie gleichzeitig mit dem Rahmen geschliffen wird. Dadurch wird eine größtmögliche Parallelität der Kondensatorplatten erreicht die durch die Parallelogrammaufhängung auch beim dem

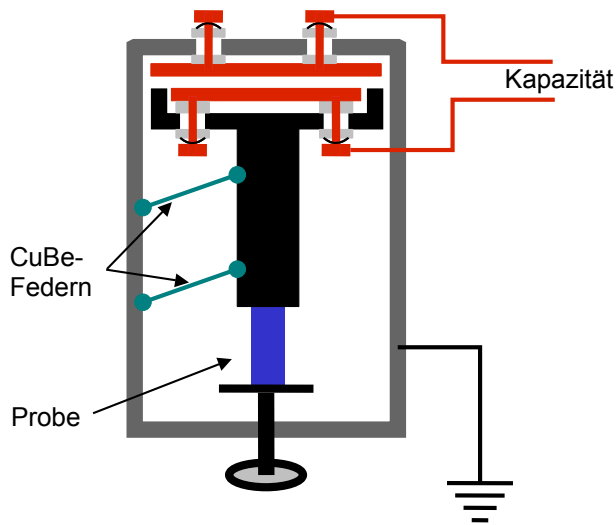


Abbildung 3.5.: Prinzipieller Aufbau eines kapazitiven Dilatometers. Im oberen Teil ist der Messkondensator (rot) gezeigt. Die Kondensatorplatten sind über Saphirplättchen isoliert in Schutzringe eingelassen. Die Parallelogrammaufhängung (grün) der unteren, beweglichen Platte gewährleistet, dass diese sich bei Längenänderungen der Probe parallel zur oberen Platte absenkt oder anhebt.

Absenken der beweglichen Platte nach Beendigung des Schleifvorgangs erhalten bleibt. Das Konstruktionsprinzip geht auf Brändli und Griessen zurück.[47]

Das älteste der drei Dilatometer, das Nullfeld-Dilatometer *TADNull*, wurde 1977 von R. Pott [48] aufgebaut und von R. Schefzyk [41] und H. Weiss [49] ausgebaut. Das Dilatometer ist fest in einen Glaskryostaten ohne Magneten integriert und somit nur für Nullfeld-Messungen geeignet ist. Die thermische Ausdehnung kann mit diesem Dilatometer im Temperaturbereich zwischen 2.2 K und 180 K mit steigender Temperatur gemessen werden. Oberhalb von 180 K treten bei diesem Dilatometer nicht-reproduzierbare Beiträge zum Zelleffekt auf, so dass keine Unterscheidung mehr zwischen den Effekten der Probe und dem Zelleffekt möglich ist. Zur Durchführung einer Messung wird das gesamte Ensemble aus Probe und Dilatometer zunächst zügig abgekühlt³ um dann mit unregelmäßiger, aber langsamer und kontinuierlicher Aufwärmrate wieder auf Raumtemperatur zurückzukehren. Dieser Aufwärmvorgang dauert etwa 3 Tage. Für eine ausführliche Beschreibung dieses Dilatometers sei neben den oben aufgeführten Arbeiten auch auf Ref. [50] verwiesen.

Die meisten in dieser Arbeit diskutierten Messungen wurden mit einem 1995 von T. Auweiler aufgebauten Dilatometer durchgeführt.[51] Dieses, im folgenden *TADMS*-Dilatometer genannt, wird nach dem Probeneinbau in ein dünnwandiges Edelstahlrohr geschraubt, welches in alle vorhandenen Magnetkryostaten⁴ passt und somit auch kapazitive Dilatometrie in Magnetfeldern bis 17 T longitudinal und 8 T transversal ermöglicht. Ursprünglich war dieses Dilatometer und die in

³Die Abkühlzeit beträgt etwa 6 Stunden.

⁴Die Magnetbohrung muss mindestens 40 mm groß sein.

Turbo Pascal geschriebene Messsoftware für Messungen der thermischen Ausdehnung in konstanten Magnetfeldern konzipiert. Nach Erweiterung der Messsoftware und umfangreichen Test- und Eichmessungen durch T. Lorenz und U. Ammerahl [44, 45] können mit diesem Dilatometer auch Magnetostruktionsmessungen, also Messungen der Längenänderung einer Probe bei konstanter Temperatur und Variation des Magnetfeldes durchgeführt werden. Zudem ermöglicht dieses Dilatometer die Messung der thermischen Ausdehnung mit geregelten Heiz- und Kühlraten, so dass die thermische Ausdehnung sowohl mit fallender als auch mit steigender Temperatur gemessen werden kann, was insbesondere bei der Untersuchung hysteretischer Phasenübergänge von entscheidender Bedeutung ist. Die Konstruktion dieses Dilatometers weicht in wesentlichen Punkten vom Konstruktionsprinzip nach Brändli und Griessen [47] ab. Ein ausführliche Diskussion der Besonderheiten des *TADMS*-Dilatometers sowie der von mir vorgenommenen Modifikationen folgt in Abschnitt 3.4.

Im vergangenen Jahr wurde von O. Heyer im Rahmen seiner Diplomarbeit [52] ein weiteres Dilatometer aufgebaut, bei dem das Ziel verfolgt wurde, eine möglichst kompakte Bauweise mit einem möglichst großen Plattenradius zu kombinieren. Neben dem gegebenen Auflösungsvermögen der Kapazitätsmessung stellt die Größe der Kondensatorplatten einen weiteren wichtigen Parameter für das Auflösungsvermögen eines Dilatometers dar (vgl. Gl. 3.2). Die kompakte Bauweise des Dilatometers war erforderlich, um es in einem ^3He -Verdampfereinsatz (Heliox) der Firma *Oxford* für konventionelle Badkryostaten betreiben zu können und somit auch den Tieftemperaturbereich bis etwa 300 mK für dilatometrische Messungen zu erschließen. Auch dieses Dilatometer kann in Magnetfeldern bis 17 T betrieben werden. Die kompakte Bauweise ermöglicht es zudem, das Dilatometer im ^3He -Verdampfereinsatz um die Querachse zu drehen, so dass thermische Ausdehnung und Magnetostruktion sowohl bei longitudinal als auch transversal zur Messrichtung angelegtem Magnetfeld durchgeführt werden können. Dieses Dilatometer stellt in gewisser Weise eine Rückkehr zur Konstruktion nach Brändli und Griessen [47] dar. Es sind jedoch auch einige Erfahrungen aus dem Betrieb der existierenden Dilatometer am hiesigen Institut eingeflossen, die zu einer weiteren Optimierung des Konstruktionsprinzips beigetragen haben. So wurde beispielsweise der Plattenkondensator oberhalb der Probe angeordnet, was den Vorteil hat, dass Bruchstücke der Probe, die bei der Messung abplatzen können, nicht mehr auf die Kondensatorplatten fallen und hier Kurzschlüsse oder andere Messfehler verursachen. Des weiteren wurde darauf geachtet, das Dilatometer aus möglichst wenigen Einzelteilen aufzubauen. O. Heyer ist es gelungen, ein kompaktes Dilatometer zu konstruieren, das im wesentlichen aus 3 Bauteilen besteht. Für die ausführliche Darstellung und erste Test- und Eichmessungen sei auf Ref. [52] verwiesen. S. Stark führt derzeit im Rahmen seiner Diplomarbeit [53] weitere Eichmessungen zur Bestimmung des Zelleffekts durch.

3.4. Das TADMS-Dilatometer

In diesem Abschnitt soll näher auf das 1995 von T. Auweiler aufgebaute Dilatometer und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Modifikationen und Reparaturen eingegangen werden. Um den unerwünschten Zelleffekt möglichst klein zu halten, wurde bei diesem Dilatometer ein neuer Weg beschritten: Während die Temperatur von Probenhalter und Probe variiert wird, bleibt der Plattenkon-

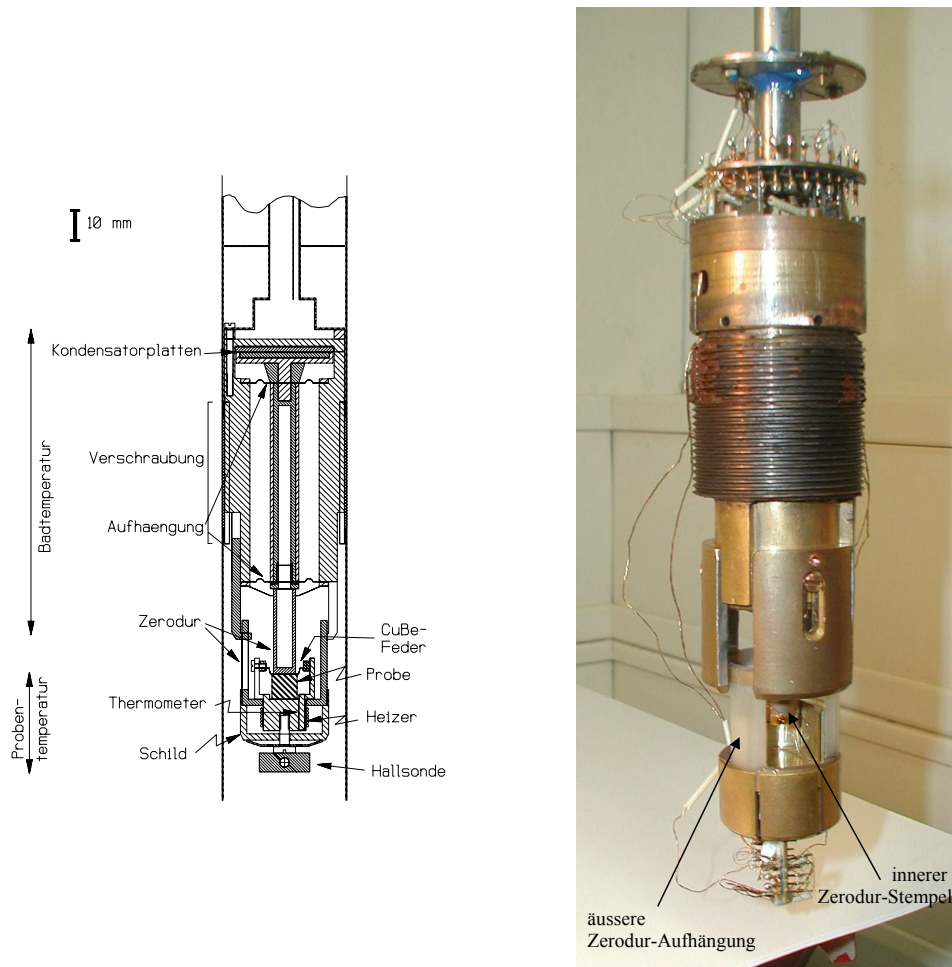


Abbildung 3.6.: Das TADMS-Dilatometer. Links eine Schemazeichnung des TADMS-Dilatometers (aus [51]), rechts ein Foto. Gut erkennbar ist das Kupfergewinde, mit dem das Dilatometer in die Kühlstufe eingeschraubt wird, und die Zerodur-Aufhängung der Probenhalter, die zur thermischen Abkopplung des beheizbaren Probenhalters vom Messkondensator (oben) dient.

densator auf konstanter Temperatur. Zu diesem Zweck ist der beheizbare Probenhalter thermisch vom Plattenkondensator abgekoppelt. Das Dilatometer besteht aus einem oberen Teil, der den Rahmen mit der festen Kondensatorplatte und die Aufhängung mit der beweglichen Platte umfasst, und dem unteren Teil, der aus dem Probenhalter, den Heizern und den Thermometern besteht. Um in diesen beiden Teilen eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen, sind sie aus Kupfer gefertigt. Zur thermischen Isolation befindet sich zwischen diesen beiden Teilen des Dilatometers ein Bauteil aus *Zerodur*, einer Glaskeramik der Firma *Schott*, die sich durch eine geringe thermische Ausdehnung und eine schlechte Wärmeleitfähigkeit auszeichnet[54]. Die Längenänderung der Probe wird durch einen Stempel, der ebenfalls aus *Zerodur* gefertigt ist, auf die bewegliche Kondensatorplatte übertragen. Eine schematische Zeichnung zeigt Abb. 3.6. Im Messbetrieb wird das Dilatometer in eine Kupferkühlstufe, die in ein dünnwandiges Edelstahlrohr eingelötet ist, geschraubt. Das Edelstahlrohr wird dann evakuiert und in einen Badkryostaten eingelassen. Über das Gewinde und die Kupferkühlstufe wird der obere Teil des Dilatometers mit dem Plattenkondensator thermisch an das He-Bad angekoppelt und auf konstanter Temperatur gehalten, während die Temperatur des Probenhalters variiert wird. Zur Verbesserung der thermischen Ankopplung wird das Gewinde mit einer Wärmeleitpaste (*Crycon-Grease*) eingestrichen. Zeitweise wurde auch Graphit verwendet, wovon jedoch abzuraten ist, da durch die Schmirgelwirkung das Gewinde beschädigt wird und mit der Zeit die thermische Ankopplung an das He-Bad immer schlechter wird [55]. Im Boden des Edelstahlrohres befindet sich eine Kryopumpe, die aus Zeolith gebildet wird, das über eine weitere Kupferkühlstufe thermisch an das He-Bad angekoppelt ist. Dies erlaubt einen Verzicht auf das Pumpen am Stabkopf im Messbetrieb und reduziert auf diese Weise mechanische Störungen der Messung durch Vibrationen.

Für eine ausführliche Beschreibung dieses Dilatometers sei auf die Dissertationen von T. Auweiler und T. Lorenz sowie die Diplomarbeit von N. Johannsen verwiesen [45, 46, 51, 56]. Ich möchte an dieser Stelle nur die wesentlichen Merkmale zusammenfassen:

- Das Dilatometer kann sowohl für Messungen der thermischen Ausdehnung in konstantem Magnetfeld als auch der Magnetostriktion bei konstanter Temperatur eingesetzt werden.
- Standardmäßig sind Messungen zwischen 4.2 und 300 K möglich, durch Pumpen an der Lambda-Stufe des Badkryostaten können auch Messungen ab 2.8 K durchgeführt werden.
- Der Einsatz in allen Badkryostaten ermöglicht dilatometrische Messungen in Feldern bis 17 T longitudinal und 8 T transversal.

- Die thermische Entkopplung des Probenhalters vom Plattenkondensator reduziert die bei Temperaturgängen aufzuheizende und zu kühlende Masse⁵ und ermöglicht so eine äußerst präzise Regelung der Temperaturdrift. Diese thermische Abkopplung des Probenhalters erlaubt aus gleichem Grund zudem eine sehr präzise Stabilisierung der Probentemperatur bei Magnetostriktionsmessungen.
- Messungen der thermischen Ausdehnung können sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen mit gleicher Temperaturdrift aufgenommen werden, was insbesondere bei der Untersuchung von hysteretischen Phasenübergängen von entscheidender Bedeutung ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Umbauten und Reparaturen vorgenommen, die ich in den nachfolgenden Abschnitten erläutern werde:

- Entwicklung und Einbau eines neuen "Wärmebypasses"
- Entwicklung und Einbau einer modifizierten Probenauflage
- Austausch des gebrochenen *Zerodur*-Bauteils, welches den Plattenkondensator mit dem Probenhalter verbindet
- Einbau einer Hall-Sonde zur Probenorientierung im Transversalfeld
- Austausch des Kupfergewindes der Kühlstufe im Edelstahlrohr
- Austausch der Pinnplatte und der Verkabelung, insbesondere Einbau von Miniaturkoaxkabeln für die Kapazitätsmessung

3.4.1. Die Ausgangslage

Ausgangspunkt für die vorgenommenen Modifikationen des *TADMS*-Dilatometers ist die in Ref. [45] geschilderte Problematik eines mutmaßlichen Temperaturgradienten, der sich bei Messungen in dem *TADMS*-Dilatometer über der Probe einstellt sowie der bei hohen Temperaturen nicht-reproduzierbare Zelleffekt. Konstruktionsbedingt tritt bei dem *TADMS*-Dilatometer stets ein Temperaturgradient zwischen dem konstant auf He-Temperatur gehalten oberen Teil des Dilatometers und der beheizten Probenauflage im unteren Teil des Dilatometers auf. Da der obere und der untere des Dilatometers aus Kupfer gefertigt sind, wird dieser Temperaturgradient im Wesentlichen auf die *Zerodur*-Verbindungsstücke zwischen Probenauflage (unten) und Messkondensator (oben) beschränkt sein. Um den Einfluss dieses Temperaturgradienten auf den Zelleffekt möglichst klein zu

⁵Der heizbare Probenhalter besteht aus etwa 50 g Kupfer.

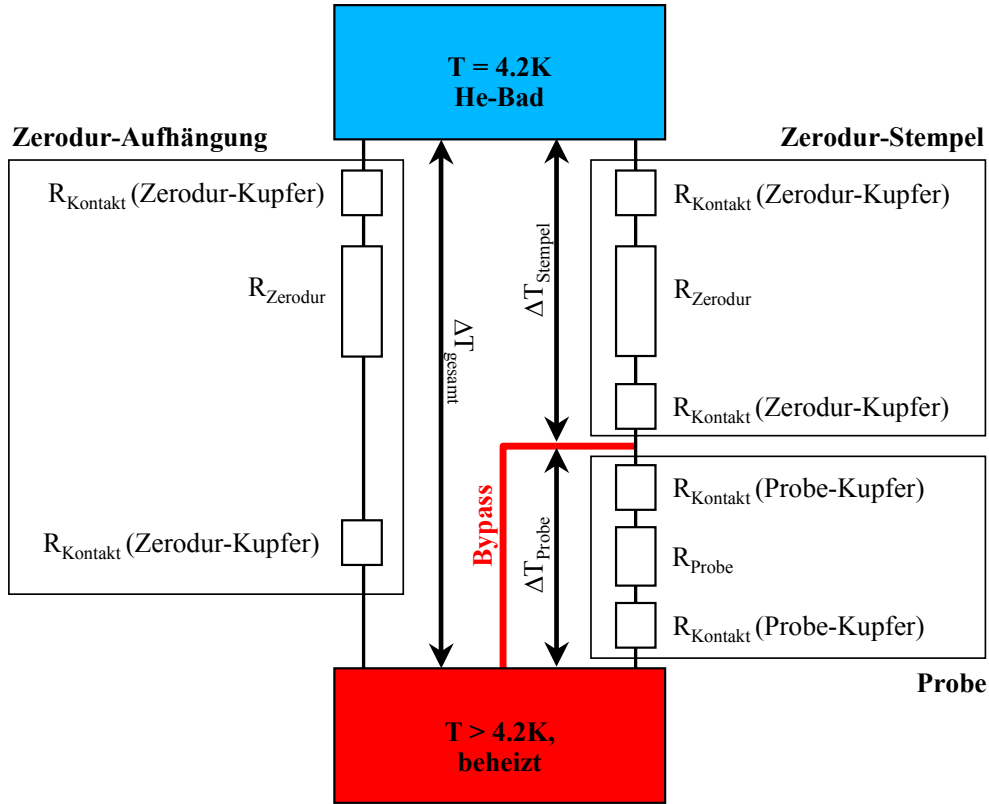


Abbildung 3.7.: Ersatzschaltbild der thermischen Widerstände für das TADMS-Dilatometer.

halten, sollte der Gradient nach Möglichkeit in der äußeren *Zerodur*-Aufhängung und in dem inneren *Zerodur*-Stempel identisch sein. Grundvoraussetzung dafür ist jedoch, dass jeweils die beiden oberen Kupfer-*Zerodur*-Kontaktstellen (äußere Aufhängung und innerer Stempel) und die beiden unteren Enden der *Zerodur*-Bauteile auf gleicher Temperatur sind. Für die oberen Enden von äußerer Aufhängung und innerem Stempel ist dies unproblematisch. An den unteren Enden tritt jedoch ein Problem auf. Während die äußere Aufhängung stets in gleicher Weise an die Probenauflage aus Kupfer angekoppelt ist, befindet sich zwischen Probenauflage und innerem Stempel die zu messende Probe mit jeweils unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit, unterschiedlichem Querschnitt und unterschiedlichen thermischen Kontaktwiderständen. Das Ersatzschaltbild der thermischen Widerstände in Abb. 3.7 verdeutlicht diese Problematik. Die Probe stellt damit einen zusätzlichen thermischen Widerstand zwischen beheizter Probenauflage und *Zerodur*-Stempel dar und führt so dazu, dass sich die Temperatur am

unteren Ende des inneren *Zerodur*-Stempels um ΔT_{Probe} von der Temperatur am unteren Ende der äußeren *Zerodur*-Aufhängung unterscheidet. Dies führt wiederum zu unterschiedlichen Temperaturgradienten in dem inneren *Zerodur*-Stempel und der äußeren *Zerodur*-Aufhängung und damit zu einem weiteren Beitrag zum Zelleffekt, der, da ΔT_{Probe} von den jeweiligen Eigenschaften der eingebauten Probe abhängt, ebenfalls Proben-abhängig wird. Hinzu kommt, dass auf Grund des Temperaturgradienten ΔT_{Probe} über der Probe selbst keine homogene Proben-temperatur mehr vorliegt, was zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt (vgl. Abb. 3.10). Da diese Problematik gewinnt insbesondere bei höheren Temperaturen an Bedeutung, da dann die Temperaturgradienten größer werden. Um der gerade geschilderten Problematik eines probenabhängigen Temperaturgradienten $\Delta T_{\text{Stempel}} = \Delta T_{\text{ges}} - \Delta T_{\text{Probe}}$ über dem inneren *Zerodur*-Stempel sowie des Temperaturgradienten über der Probe selbst zu begegnen, kann man mit Hilfe eines thermischen Bypasses die Temperatur auf der Probenoberseite an die Temperatur an der Probenunterseite anpassen, so dass $\Delta T_{\text{Probe}} = 0$ erfüllt ist (vgl. Abb. 3.7). Bislang wurde zur Vermeidung des Temperaturgradienten ein CuBe-Plättchen eingesetzt, das locker mit dem Strahlungsschild des Probenhalters verbunden war und zwischen Probe und *Zerodur*-Stempel geklemmt wurde. Es gab jedoch keine Möglichkeit, den tatsächlichen Temperaturgradienten ΔT_{Probe} der Probe zu kontrollieren und Messungen der thermischen Ausdehnung bei höheren Temperaturen waren auf Grund des unkontrollierbaren Zelleffektes mit einer gewissen Unsicherheit behaftet[45]. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde eine Alternative zu dem vorhandenen Wärmebypass entwickelt, die ich im folgenden Abschnitt vorstellen werde.

3.4.2. Der neue "Wärmebypass"

Nachdem der bisher verwendete Wärmebypass zur Vermeidung des im vorigen Abschnitt geschilderten unerwünschten Temperaturgradienten ΔT_{Probe} nicht den erhofften Erfolg geliefert hat, wird nun zu Realisation von $\Delta T_{\text{Probe}} = 0$ ein anderer Weg beschritten. Statt eines Wärmebypasses wird nun der Temperaturgradient ΔT_{Probe} mittel eines Thermoelements tatsächlich gemessen und über einen Zusatzheizer, der sich am unteren Ende des *Zerodur*-Stempels, also auf der Oberseite der Probe befindet, auf $\Delta T_{\text{Probe}} = 0$ geregelt. Dazu wurde auf den *Zerodur*-Stempel eine kleine Kupferkappe gesteckt, an der zwei parallel geschaltete 1 k Ω -Chipheizer⁶ mit Ge-Kit angeklebt sind. Zur Messung von ΔT_{Probe} wird ein Konstantan-Chromel-Thermoelement verwendet, das mit einer Lötstelle⁷ an der

⁶Bei Raumtemperatur misst man an den Bananensteckern der Stromzuleitung einen Widerstand von 535 Ω .

⁷Die Lötstellen des Thermoelements wurden mit dem "blauen" Zwei-Komponenten-Kleber, der sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit auszeichnet, isoliert. Für die Ankopplung an Kupfer-

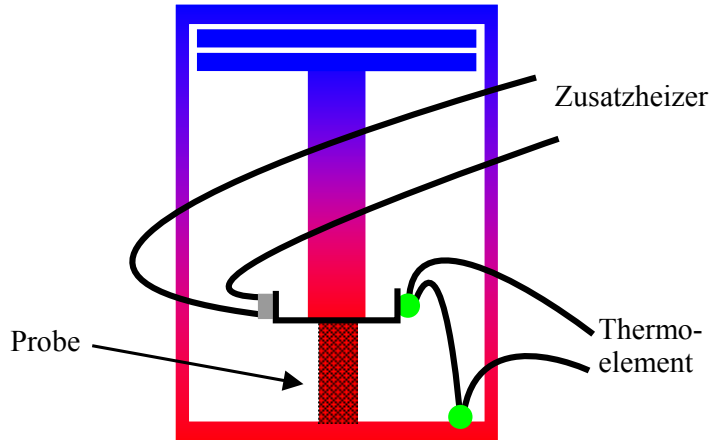


Abbildung 3.8.: Als Ersatz für den Wärmebypass wurde das TADMS-Dilatometer mit einem Zusatzheizer versehen, der eine Kupferkappe auf der Probenoberseite heizt. Mittels eines Thermoelements wird ΔT_{Probe} gemessen und der Strom für den Zusatzheizer so geregelt, dass stets $\Delta T_{\text{Probe}} = 0$ realisiert ist (vgl. Text).

Kupferkappe und mit der anderen am Probenhalter befestigt ist⁸. Die Thermospannung des Thermoelements wird ausgelesen und der Heizstrom für den Zusatzheizer so gesteuert, dass die Temperaturdifferenz verschwindet. Dazu wurde der im Messprogramm vorhandene Software-PID-Regler dupliziert und für die Steuerung der Stromquelle KNICK J152 für den Zusatzheizer umgeschrieben. Abbildung 3.8 zeigt schematisch die Anordnung von Zusatzheizer und Thermoelement.

Mit Hilfe des Thermoelements kann jetzt die tatsächlich über der Probe anliegende Temperaturdifferenz gemessen werden. Abbildung 3.9 zeigt die gemessene Temperaturdifferenz für eine 1.9 mm lange LaCoO_3 -Probe als Funktion der Temperatur des Probenhalters, die der Temperatur an der Probenunterseite entspricht. Es zeigt sich, dass sich bis etwa 50 K nur eine vernachlässigbare Temperaturdifferenz zwischen Probenunterseite und -oberseite einstellt. Oberhalb von 50 K wächst die Temperaturdifferenz jedoch deutlich an und erreicht für den schlechten Wärmeleiter LaCoO_3 bei einer Temperatur der Probenunterseite von 200 K schließlich etwa 35 K.

Den Einfluss des Temperaturgradienten ΔT_{Probe} bzw. des Zusatzheizers auf $\alpha(T)$ -Messungen verdeutlicht die in Abb. 3.10 gezeigte Messung an LaSrMnO_4 .

ferkappe und Probenauflage wurde Ge-Kit verwendet.

⁸Auf diese Weise wird natürlich nur die Temperaturdifferenz zwischen der Kupferkappe und dem Probenhalter gemessen. Diese entspricht jedoch im wesentlichen der Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite der Probe.

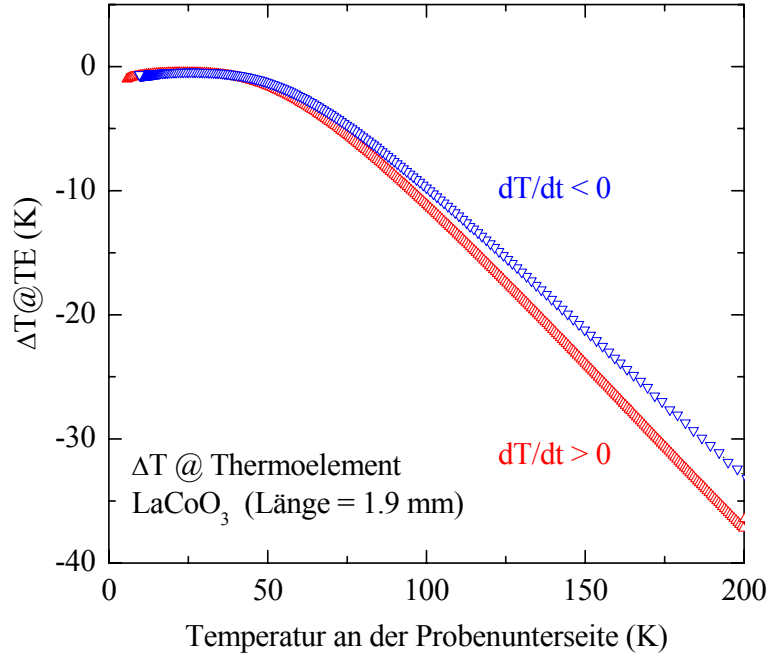


Abbildung 3.9.: Temperaturdifferenz über einer 1.9 mm langen LaCoO_3 -Probe versus Temperatur der Probenauflage. Die Temperaturdifferenz wurde mit dem Thermoelement beim Aufheizen (\triangle) und Abkühlen (∇) der schlecht wärmeleitenden Probe gemessen.

Wie aus der Messung mit dem *TADNull*-Dilatometer zu erkennen ist, erwartet man hier beim Néel-Übergang eine scharfe Anomalie bei etwa 132 K. Während die Messung mit Zusatzheizer ($\Delta T_{\text{Probe}} = 0$) diese Anomalie auch bei der erwarteten Temperatur zeigt, weist die Messung ohne Zusatzheizer ($\Delta T_{\text{Probe}} \neq 0$) eine ausgeschmierte Anomalie auf, die bei deutlich zu hohen Temperaturen liegt. Der neu eingebaute Zusatzheizer funktioniert zusammen mit dem Thermoelement wunschgemäß. Die deutliche Abweichung zwischen den Messungen mit dem *TADMS*-Dilatometer und dem *TADNull*-Dilatometer sind auf den Zelleffekt zurückzuführen, der bei der Messung mit dem *TADMS*-Dilatometer noch nicht berücksichtigt wurde. Eine Diskussion dieses Zelleffektes auch hinsichtlich der angestrebten Verbesserungen durch den neuen Zusatzheizer folgt in Abschnitt 3.4.7.

3.4.3. Der neue Probenhalter

Des weiteren wurde auch der Probenhalter, bestehend aus der äusseren *Zero-dur*-Aufhängung und der beheizbaren Probenauflage neu aufgebaut. Dies wurde zum einen notwendig, weil die äußere *Zero-dur*-Aufhängung zerbrochen war

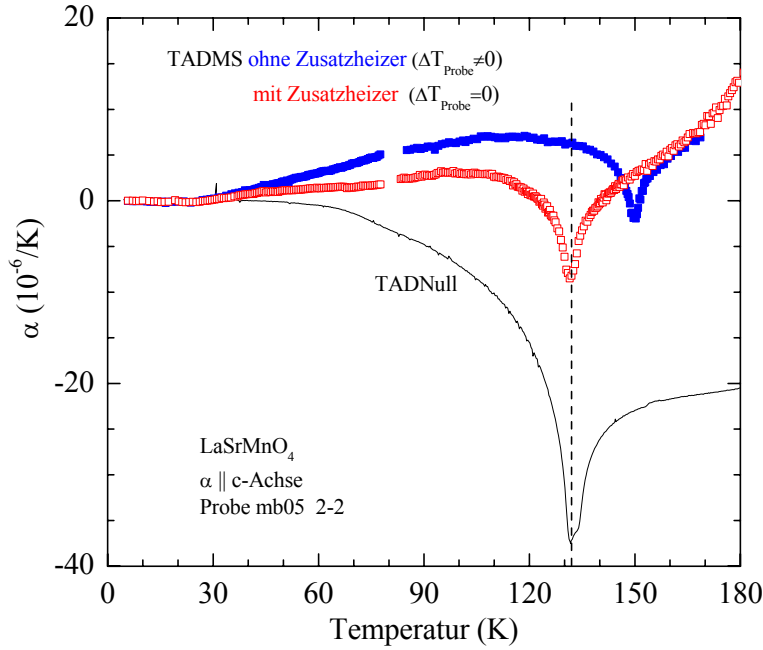
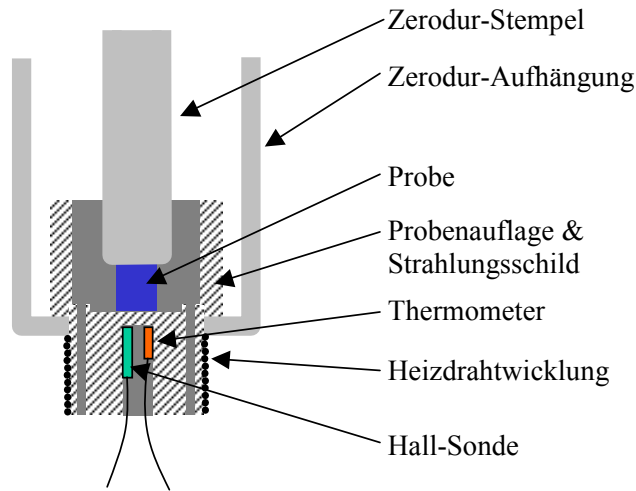


Abbildung 3.10.: Thermische Ausdehnung von LaSrMnO_4 ($\alpha(T)||c$), gemessen mit dem TADMS-Dilatometer mit (rot, $\Delta T_{\text{Probe}} = 0$) und ohne (blau, $\Delta T_{\text{Probe}} \neq 0$) Zusatzheizer an der Probenoberseite. Zum Vergleich ist eine Messung an der gleichen Probe mit dem Nullfeld-Dilatometer *TADNull* gezeigt.

und ersetzt werden musste, zum anderen waren im Zuge des Einbaus des Zusatzheizer auch Modifikationen an der Probenauflage notwendig. Abbildung 3.11 zeigt schematisch die neu aufgebaute Probenauflage. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um eine Weiterentwicklung der von T. Auweiler entworfenen Probenauflage. Neu ist ein Schlitz an der Unterseite der Probenauflage, in den eine Hall-Sonde eingeklebt werden kann, Einzelheiten dazu folgen im Abschnitt 3.4.4. Auf der Oberseite wurden Anlegekanten für die Probe geschaffen, die parallel zur aktiven Ebene der Hall-Sonde verlaufen und so eine definierte Lage der Probe relativ zur Hall-Sonde gewährleisten. Ziel dieser Modifikationen ist eine präzisere Ausrichtung der Probe relativ zum Magnetfeld bei Messungen in transversal anliegenden Feldern. Als Mess- und Regelthermometer wurden der alte Cernox-Widerstand und ein neuer Pt1000-Platinwiderstand (PTK01) mittels Ge-Kit in entsprechende Bohrungen der Probenauflage direkt unterhalb der Probe geklebt. Die Widerstandsmessung erfolgt mittels Vier-Punkt-Methode unter Verwendung von $100\ \mu\text{m}$ Manganindrähten. Die Probeauflage ist so konstruiert, dass die Probe

vertikaler Schnitt:



Aufsicht von oben:

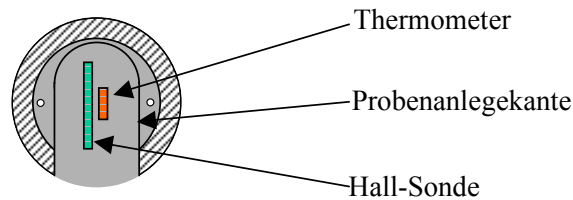


Abbildung 3.11.: Die neue Probenauflage des TADMS-Dilatometers.

von einem im Messbetrieb rundum geschlossenen Strahlungsschild umgeben ist, der stets die gleiche Temperatur wie die Probe hat und so Strahlungsverluste gegen die kalte Wand des Messstabs verhindert. Als Probenheizer wurde wie gehabt ein lackisolierter 0.15 mm Isotandraht (CuNi-Legierung) der Firma *Isabellenhütte* mit einem spezifischen Widerstand von $27.7 \, \Omega/\text{m}$ verwendet. Bei Raumtemperatur hat der Heizdraht einen Widerstand von $69 \, \Omega$, der an den Bananensteckern der Stromzuleitungen gemessene Widerstand beträgt $102 \, \Omega$. Der Heizdraht wurde verdreht und um die Probenauflage gewickelt (vgl. Abb. 3.11). Zur Fixierung und Verbesserung der thermischen Ankopplung wurde der Heizdraht mit Ge-Kit verklebt. Ein erster Versuch schlug fehl, da bei der Montage Ge-Kit zwischen die Probenauflage und die *Zerodur*-Aufhängung gelaufen war und so zu einem nicht reproduzierbaren Zelleffekt geführt hat. Unter anderem machte sich der Ge-Kitt zwischen Aufhängung und Probenauflage auch durch ein deutliches Wandern der Startkapazität nach dem Probeneinbau bemerkbar. Nach dem Probeneinbau fiel die Kapazität innerhalb von einigen Stunden um etwa $2 \, \text{pF}$, was auf eine Verände-



Abbildung 3.12.: Der neue Probenhalter. Gut erkennbar ist die äußere Zerodur-Aufhängung, welche die beheizbare Probenauflage trägt und die vergoldete Kupferkappe des Zusatzheizers, die über das Thermoelement und die Heizerezuleitungen mit der Probenauflage verbunden ist.

zung des Plattenabstandes in Folge des "Fließens" des Ge-Kitts zurückgeführt wurde.⁹ Als Stromzuleitungen für den Probenheizer wurde, wie schon beim alten Aufbau, ein lackisolierter 25 μm Kupferdraht verwendet.

⁹Eine Abnahme der Kapazität ist gleichbedeutend mit einer Zunahme des Plattenabstands.

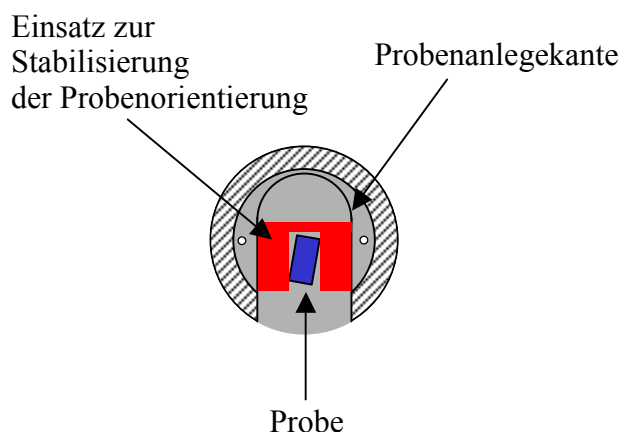


Abbildung 3.13.: Ein spezieller U-förmiger Einsatz für die neue Probenauflage verhindert das Drehen der Probe auf der Probenauflage in Folge der Ausrichtung eines magnetischen Moments der Probe im Transversalfeld.

Durch die geschilderten Modifikationen der Probenauflage ist nun eine sehr präzise Orientierung der Probe im Magnetfeld möglich (vgl. Abschnitt 3.4.4). Ein Problem bereiten jedoch Proben, die sich auf Grund einer magnetokristallinen Anisotropie auf der Probenauflage drehen, wenn Messungen in einem transversal anliegenden Magnetfeld¹⁰ durchgeführt werden und die Feldrichtung nicht entlang einer Achse leichter Magnetisierung zeigt. Insbesondere bei den Messungen an Seltenerd-Manganaten wie GdMnO_3 oder NdMnO_3 , die eine verkantete antiferromagnetische Ordnung mit einer ferromagnetischen Komponente in c -Richtung aufweisen, beobachtet man immer wieder, dass sich Proben, die mit $H||a$ oder $H||b$ eingebaut wurden, im Transversalfeld drehen, so dass schließlich $H||c$ realisiert ist. Offenbar reicht die Federkraft, mit der die Probe zwischen Stempel und Probenauflage eingeklemmt ist, in einigen Fällen nicht aus, um ein Drehen der Probe auf Grund des magnetischen Moments auf der Probenauflage zu verhindern. Um diesem Problem zu begegnen, wurden spezielle U-förmige Einsätze für den neuen Probenhalter gefertigt, die in die bei der Schaffung der Anlegekanten entstandene Vertiefung der Probenauflage gelegt werden können. Diese Einsätze reduzieren somit den Abstand der Anlegekanten und stabilisieren so die Lage der Probe auf der Probenauflage (vgl. Abb. 3.13).

3.4.4. Die Hall-Sonde

Zur Messung der Orientierung des Probenhalters und damit der Probe im Transversalfeld wurde in die neue Probenauflage eine Hall-Sonde vom Typ *LHP-NP* der Firma *AREPOC* (Bratislava) eingebaut. Diese wurde mit Ge-Kit in ein Langloch auf der Unterseite der Probenauflage geklebt. Die aktive Ebene der Hall-Sonde liegt parallel zur Anlegekante der neuen Probenauflage, so dass das Magnetfeld beim Nulldurchgang der Hallspannung parallel zur Anlegekante steht (vgl. Abb. 3.11). Bei einem Hallstrom von 50 mA liefert die Hall-Sonde in einem Magnetfeld von 0.5 T eine maximale Hallspannung von etwa 10 mV. Der Fehler bei der Orientierung der Probe im Transversalfeld kann somit auf die Fehlorientierung der Probe relativ zur Anlegekante reduziert werden. Für eine orientierte, gesägte Probe kann dieser auf maximal 5° abgeschätzt werden. Die Zuleitungen direkt an der Hall-Sonde besitzen unterschiedliche Farben, die Stromzuleitungen sind grün und schwarz, die Abgriffe für die Hallspannung sind orange und rot. Die Spezifikationen der Hall-Sonde sind in Tab. 3.1 angegeben.

¹⁰Transversal bedeutet, dass das Magnetfeld senkrecht zur Messrichtung bzw. der Achse des Dilatometers anliegt.

	$T = 300 \text{ K}$	$T = 77 \text{ K}$	$T = 4.2 \text{ K}$
I_{\max}	100 mA	150 mA	150 mA
$R @ U_{\text{Hall}}$			200 Ω
$R @ I_{\text{Hall}}$			196 Ω

Tabelle 3.1.: Spezifikationen der Hall-Sonde *LHP-NP* der Firma *AREPOC* (Bratislava) [57]. Die Widerstände der Hall-Sonde wurden an den Bananensteckern der Zuleitungen gemessen.

3.4.5. Die neue Verkabelung des Dilatometers

Der Einbau der Hall-Sonde und des Zusatzheizers mit Thermoelement machte es notwendig, weitere Zuleitungen vom Stabkopf zum Dilatometer in die Edelstahl-Kaillarohre *TADMS*-Messstabs einzuziehen. Bei dieser Gelegenheit wurde die gesamte Verkabelung des Dilatometers überarbeitet und erneuert. Als Stromzuleitungen für den Probenheizer und den Zusatzheizer wurden 4 paarweise verdrehte 50 μm Kupferdrähte eingezogen. Für die Hall-Sonde, das Thermoelement und die beiden Thermometer wurden 14 paarweise verdrehte 100 μm Manganindrähte eingezogen.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurden für die Kapazitätsmessung zwei Kupferdrähte verwendet, die jeweils einzeln in einer Edelstahlkapillare vom Stabkopf bis zum Dilatometer geführt wurden. An den Austrittsstellen dieser Kabel aus der Kapillare gab es jedoch immer wieder Probleme mit der Schirmung der Kabel, so dass diese durch Miniaturkoaxkabel ersetzt wurden. Um den Wärmeübertrag vom warmen Stabkopf auf den kalten Messkondensator möglichst gering zu halten, wurden Edelstahlkoaxkabel vom Typ *CC-SS* der Firma *Lakeshore* verwendet, die sich durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit auszeichnen. Zum Verlöten dieser Edelstahl-Kabel kann ein normales Elektronik-Lot verwendet werden, allerdings ist ein spezielles Flussmittel notwendig, damit sich das Lot mit dem Edelstahl verbindet[58]. Nach dem Löten muss überschüssiges Flussmittel sorgfältig entfernt werden, da es ziemlich aggressiv ist und ggf. die Isolierung der Edelstahlkoaxkabel angreifen kann.

3.4.6. Die neue Kühlstufe

Eine drastische Verschlechterung des Abkühlverhaltens des Dilatometers machte den Austausch der in das Edelstahlrohr eingelöteten Kupfergewindehülse der Kühlstufe notwendig. Offenbar war das Innengewinde der Kupferhülse mit der Zeit so stark abgerieben, dass die thermische Ankopplung des Dilatometers an das ^4He -Bad zu schlecht war. Wie anhand des Verlaufs der in Abb. 3.14 gezeig-

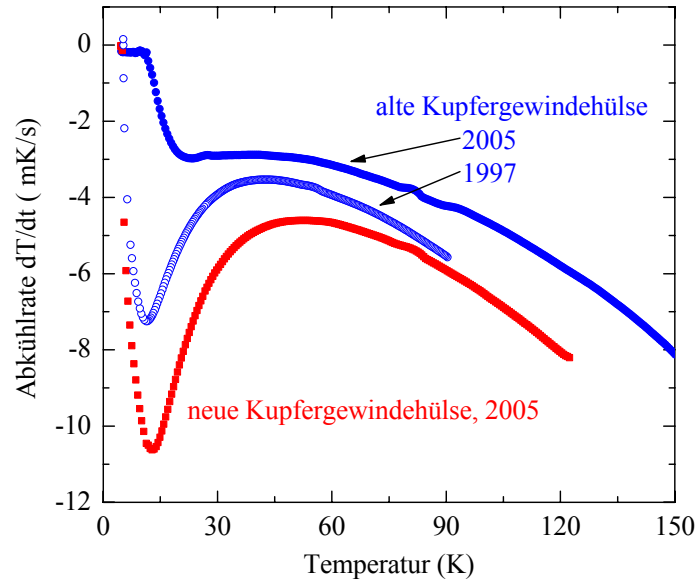


Abbildung 3.14.: Vergleich der Abkühlrate der Probenauflage. Gezeigt sind zwei Messungen (blau) mit der alten Kühlstufe, eine aus dem Jahr 1997 [45] und eine aus dem Jahr 2005, unmittelbar vor dem Austausch der stabseitigen Kupfergewindehülse der Kühlstufe. Deutlich erkennbar ist, dass nach dem Austausch der Gewindehülse Kupfergewindehülse (rot, neue Kühlstufe) wieder die charakteristische Zunahme der Abkühlrate bei tiefen Temperaturen auftritt.

ten Abkühlrate aus dem Jahr 1997 zu sehen ist, war dieser durch eine deutliche Zunahme der Abkühlrate unterhalb von 30 K gekennzeichnet[45, 51]. Unmittelbar vor dem Austausch der stabseitigen Kupfergewindehülse im Jahr 2005 konnte die Basistemperatur von 4.2 K jedoch nur noch mit Mühe erreicht werden. Die Abkühlrate wurde monoton kleiner und ab 10 K lag sie bei Werten von etwa -0.2 mK/s. Durch den Austausch der alten Kupfergewindehülse gegen eine neue, von P. Hansmann angefertigte Gewindehülse konnte der charakteristische Verlauf der Abkühlrate und insbesondere das zügige Abkühlen der Probenauflage bei tiefen Temperaturen wiederhergestellt werden, wie die in Abb. 3.14 gezeigte Messung der Abkühlrate mit der neuen Gewindehülse aus dem Jahr 2005 erkennen lässt.

3.4.7. Zur Bestimmung des Zelleffekts

Thermische Ausdehnung

Das TADMS-Dilatometer wurde seinerzeit von T. Auweiler mit dem Ziel eines besonders kleinen Zelleffekts für Messungen der thermischen Ausdehnung entworfen. Die in Abschnitt 3.2.3 genannten Effekte sollten dadurch reduziert werden, dass die eigentliche Messzelle auf der konstanten Temperatur des ^4He -Bades gehalten wird. Diese Konstruktion hat einen deutlich komplizierteren Zelleffekt zur Folge, der wahrscheinlich maßgeblich durch die Temperaturgradienten in den *Zerodur*-Elementen bestimmt wird. In den Arbeiten von T. Auweiler und T. Lorenz findet sich dazu eine eingehende Diskussion [45, 51]. Bereits in diesen Diskussionen deutet sich an, dass der Zelleffekt insbesondere zu hohen Temperaturen hin unerwartet groß wird. Dies wurde im wesentlichen auf das Fehlen bzw. die Unzulänglichkeit des Wärmebypasses parallel zur Probe zurückgeführt. Ein schlechter Wärmebypass führt dazu, dass sich unterschiedliche Temperaturgradienten über der äußeren *Zerodur*-Aufhängung des beheizten Probenhalters und dem inneren *Zerodur*-Stempel, der die Längenänderung der Probe auf die beweglichen Kondensatorplatte überträgt, ausbilden.

Nach dem Neuaufbau des Probenhalters und der Installation des Zusatzheizers wurde der Zelleffekt des Dilatometers überprüft. Dazu wurden $\alpha(T)$ -Messungen an drei unterschiedlich langen Aluminium-Eichproben mit 2 mm, 4 mm und 5.9 mm Länge durchgeführt. Der obere Teil von Abbildung 3.15 zeigt das Ergebnis dieser Messungen zusammen mit den Literaturdaten für Aluminium nach Kröger und Swenson [59] im Temperaturbereich bis 100 K. Der untere Teil zeigt den aus diesen Messungen durch Subtraktion der Literaturdaten $\alpha_{\text{Lit}}(T)$ von den Messdaten $\alpha_{\text{Mess}}(T)$ bestimmten Zelleffekt $\alpha_{\text{Zelle}}(T)$. Für einen einfachen Zelleffekt, der, wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, im Wesentlichen aus der Messung der Längenänderung der Probe relativ zur Längenänderung des Dilatometers selbst resultiert, ist eine monotone Abnahme der Differenz $\alpha_{\text{Mess}}(T) - \alpha_{\text{Lit}}(T)$ zu größeren Probenlängen L_0 hin zu erwarten, da die im einfachsten Fall konstante Differenz $\alpha_{\text{Lit}}(T) - \alpha_{\text{Zelle}}(T)$ auf immer größere Werte L_0 normiert wird. Einfachen ausgedrückt, bedeutet dies, dass für größerer Probenlängen der Beitrag der Probe zur gemessenen Längenänderung stärker ins Gewicht fällt. Abbildung 3.15 zeigt jedoch deutlich, dass für das TADMS-Dilatometer eine nicht-monotone Längenabhängigkeit des Zelleffekts vorliegt. Die Daten der 4 mm-Probe weichen dabei im Tieftemperaturbereich am deutlichsten von den Literaturdaten ab. Der Inset im oberen Teil von Abbildung 3.15 zeigt, dass zu höheren Temperaturen hin alle gemessenen Kurven deutlich über den Literaturwerten liegen, jedoch auch in diesem Bereich skaliert die Abweichung von den Literaturdaten nicht mit der Probenlänge. Die Abweichung der gemessenen Daten von den Literaturdaten nimmt zwar oberhalb

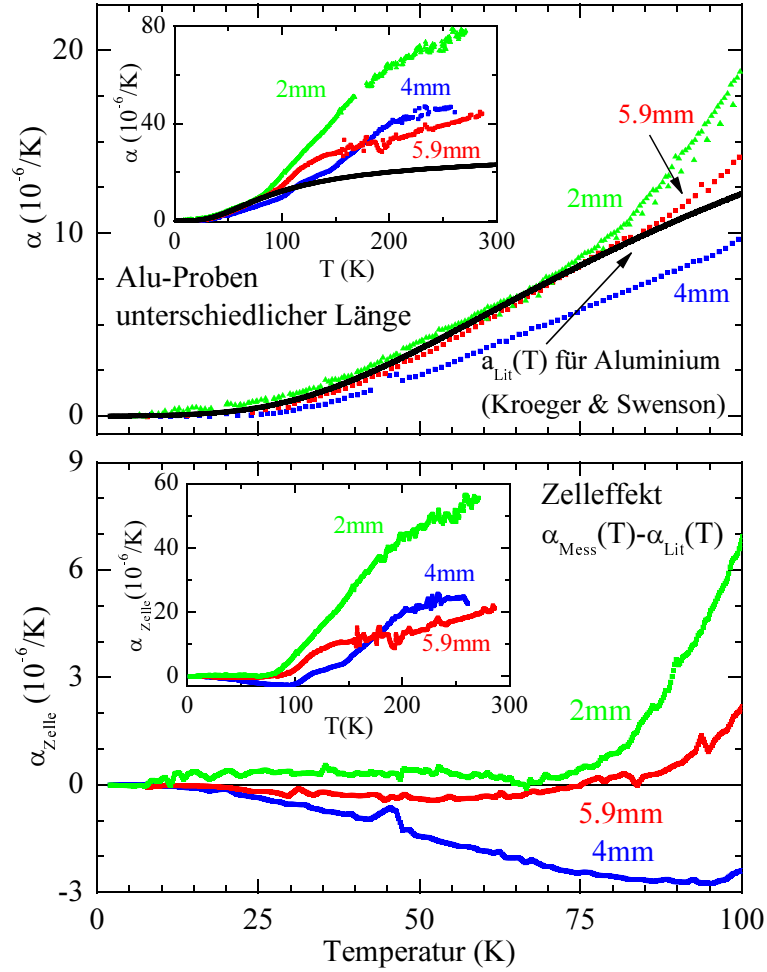


Abbildung 3.15.: Bestimmung des Zelleffektes aus $\alpha(T)$ -Messungen an drei Aluminium-Proben mit 2, 4 und 5.9 mm Probenlänge. Das obere Diagramm zeigt die gemessenen $\alpha(T)$ -Kurven zusammen mit den Literaturdaten $\alpha_{\text{Lit.}}(T)$ nach [59]. Im unteren Teil ist der Zelleffekt als Funktion der Temperatur gezeigt, der durch Subtraktion der Literaturdaten $\alpha_{\text{Lit.}}(T)$ von den Messdaten $\alpha_{\text{Mess}}(T)$ für die drei unterschiedlich langen Aluminiumproben bestimmt wurde.

von etwa 200 K monoton mit wachsender Probenlänge L_0 ab, aber auch hier liegt kein linearer Zusammenhang vor. Im Temperaturbereich bis 75 K beträgt der Zelleffekt für die 2 mm und 5.9 mm lange Probe etwa $\pm 0.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, für die 4 mm lange Probe fällt er mit $-2.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ deutlich größer aus.

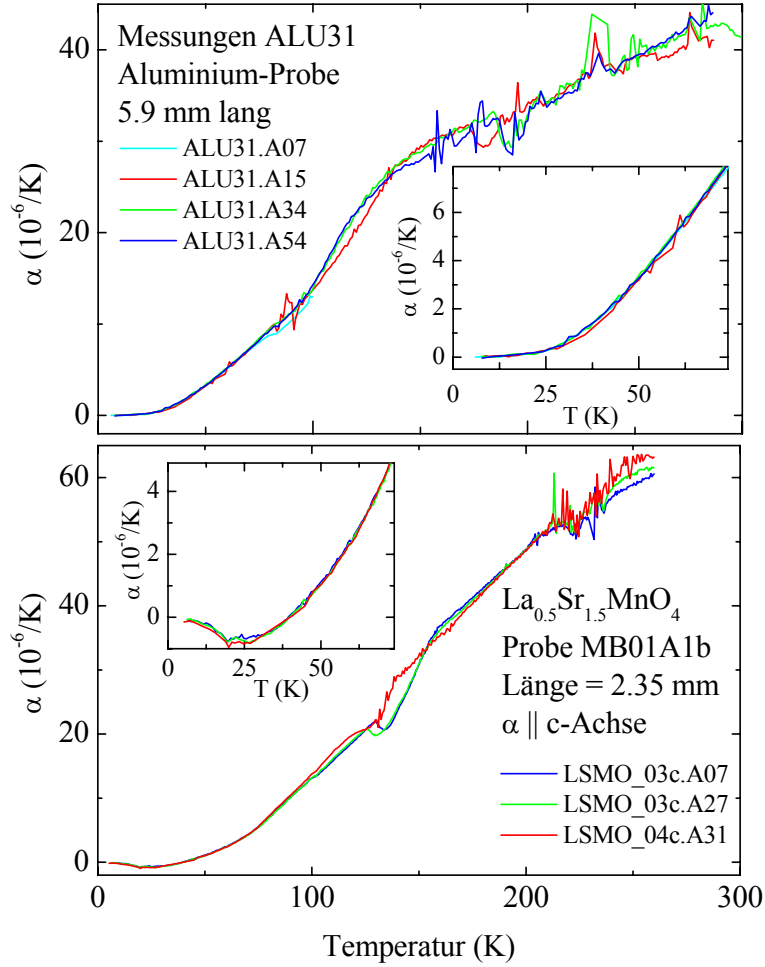


Abbildung 3.16.: Zur Reproduzierbarkeit der $\alpha(T)$ -Messungen mit dem TADMS-Dilatometer. Gezeigt sind die Ergebnisse mehrfach durchgeführter Messungen an Aluminium (oben) und an $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ (unten). Im Inset ist jeweils der Temperaturbereich unterhalb von 75 K vergrößert dargestellt. In beiden Fällen zeigt sich unterhalb von etwa 75 K eine sehr gute Reproduzierbarkeit der jeweiligen $\alpha(T)$ -Kurven, während bei hohen Temperaturen deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen auftreten. Der Rückgang der Reproduzierbarkeit korreliert mit dem Anwachsen des Zelleffekts bei hohen Temperaturen.

Auffällig ist, dass bei diesen Eichmessungen mit dem neu aufgebauten Probenhalter die Literaturdaten im Hochtemperaturbereich wesentlich schlechter reproduziert werden können als bei den im Jahr 1998 durchgeführten Eichmessungen

[45]. Denkbar ist, dass die neu eingebaute *Zerodur*-Aufhängung des Probenhalters und der alte *Zerodur*-Stempel, der bereits viele Aufwärm- und Abkühlzyklen hinter sich hat, nicht das gleiche Ausdehnungsverhalten aufweisen. Aber letztlich bleibt die Ursache für diese deutliche Zunahme des Zelleffekts zu hohen Temperaturen hin vollkommen unverstanden.

Prinzipiell wäre natürlich ein großer Zelleffekt noch kein Problem, da er durch Eichmessungen bestimmt werden und von den Messungen abgezogen werden kann. Grundvoraussetzung dazu ist jedoch, dass der Zelleffekt reproduzierbar ist. Dieser Aspekt der Reproduzierbarkeit soll anhand einiger mehrfach durchgeführter $\alpha(T)$ -Messungen an einer Aluminium-Eichprobe sowie an einer $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ -Probe erörtert werden. Abbildung 3.16 zeigt die Ergebnisse dieser mehrfach durchgeführten Messungen. In beiden Fällen wird deutlich, dass die $\alpha(T)$ -Kurven unterschiedlicher Messdurchläufe bei tiefen Temperaturen unterhalb von etwa 80 K sehr gut aufeinander liegen, während bei höheren Temperaturen für die jeweils gleiche Probe unterschiedliche Ergebnisse auftreten. Es zeigt sich also, dass gerade dort, wo der Zelleffekt groß wird, auch die Messergebnisse eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit aufweisen, was eine verlässliche Bestimmung des Zelleffekts für das TADMS-Dilatometer bei höheren Temperaturen schwierig macht.

Das Ziel, den Zelleffekt bei hohen Temperaturen durch eine verbesserte Kontrolle bzw. die Angleichung der Temperaturgradienten in der äußeren *Zerodur*-Aufhängung und dem inneren *Zerodur*-Stempel mit Hilfe des Zusatzheizers in den Griff zu bekommen, konnte nicht erreicht werden. Offenbar hat die komplexe Konstruktion des TADMS-Dilatometers einen deutlich komplizierteren Zelleffekt zur Folge als zunächst erwartet. Es ist jedoch fest zu halten, dass im Temperaturbereich bis etwa 80 K der Zelleffekt beherrschbar ist und die $\alpha(T)$ -Messungen eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufweisen.

Für die in dieser Arbeit diskutierten Messungen mit dem TADMS-Dilatometer kann der Zelleffekt meist vernachlässigt werden, da die beobachteten Effekte bereits bei Temperaturen unterhalb von 80 K auftreten und deutlich größer als der Beitrag der Zelle bei diesen Temperaturen ausfallen.

Magnetostriktion

Zur Bestimmung des Zelleffekts auf Grund der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Effekte bei Magnetostruktionsmessungen wurden an dem TADMS-Dilatometer von U. Ammerahl und N. Johannsen zahlreiche Eichmessungen durchgeführt [44, 46]. Für eine Diskussion der Abhängigkeit des Zelleffekts von der Driftrate und dem Winkel eines transversal anliegenden Magnetfeldes sei auf diese Arbeiten verwiesen. Zur Bestimmung des Zelleffekts wurde eine Si-Probe mit einer Länge $L_0 = 3.25$ mm verwendet. Als Resultat dieser Untersuchungen des Zelleffekts kann als obere Grenze für relativen Längenänderungen auf Grund des Zelleffekts

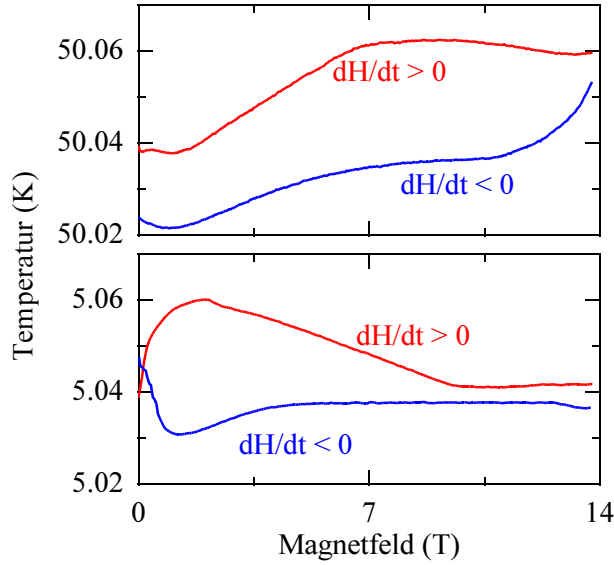


Abbildung 3.17.: Demonstration der Temperaturstabilität des TADMS-Dilatometers bei Magnetostruktionsmessungen. Gezeigt ist die stabilisierte Temperatur des Probenhalters als Funktion des Magnetfeldes für Magnetostruktionsmessungen bei 5 K und 50 K und GdMnO_3

$\Delta L/L_0 \simeq 5 \cdot 10^{-6}$ für Proben mit $L_0 = 3.25$ mm angegeben werden, meist liegt der Effekt jedoch sogar noch deutlich darunter. Unterscheidet sich die Länge L_0^{Probe} der zu messenden Probe von der Länge L_0^{Eich} der Eichprobe, so muss der Zelleffekt mit dem sog. Eichfaktor $\frac{L_0^{\text{Eich}}}{L_0^{\text{Probe}}}$ skaliert werden. Für kürzere Proben mit $L_0^{\text{Probe}} < 3.25$ mm fällt er etwas größer und für längere Proben mit $L_0^{\text{Probe}} > 3.25$ mm etwas kleiner aus. Auch hier ist anzumerken, dass diese Beiträge für die in dieser Arbeit diskutierten Messungen vernachlässigt werden können, da die beobachteten Effekte deutlich größer als die Beiträge der Zelle sind. Die kleinste Probe hatte eine Länge von 1.45 mm. In diesem Fall liegt die obere Grenze des Zelleffekts zwar um etwa einen Faktor 2 höher, aber die diskutierten Effekte fallen auch in diesem Fall immer noch um über eine Größenordnung größer aus als die Beiträge der Zelle.

3.4.8. Resümee

Stärken und Schwächen des TADMS-Dilatometers

Die komplexe Konstruktion des TADMS-Dilatometers eröffnet neue Möglichkeiten, führt aber auch zu einem komplizierten Zelleffekt. Mit Hilfe des neu eingebauten Zusatzheizers ist der Zelleffekt nun bis etwa 80 K beherrschbar. Oberhalb dieser Temperatur nimmt er jedoch trotz des Zusatzheizers stark zu und die Reproduzierbarkeit der $\alpha(T)$ -Kurven wird schlechter, was eine Eichung des TADMS-Dilatometers für Messungen bei hohen Temperaturen sehr schwierig macht. Auf Grund dessen sind Messungen oberhalb von 80 K mit einer gewissen Unsicher-

heit belastet. Offenbar gibt es neben den potentiell unterschiedlichen Temperaturgradienten über den beiden *Zerodur*-Komponenten weitere Effekte, die den Beitrag der Zelle beeinflussen. Unterhalb von etwa 80 K liegt jedoch eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse vor, was eine zuverlässige Bestimmung des Zelleffekts erlaubt. Der Vergleich mit Literaturdaten für Aluminium für $T < 80\text{ K}$ zeigt, dass der Zelleffekt eine nicht-monotone Abhängigkeit von der Probenlänge aufweist, für die 2 mm- und die 5.9 mm-Probe fällt er deutlich kleiner aus, als für die 4 mm-Probe. Bei Beschränkung auf Temperaturen $T < 80\text{ K}$ und Berücksichtigung der Längenabhängigkeit des Zelleffekts lassen sich mit dem *TADMS*-Dilatometer verlässliche Ergebnisse erzielen. Die aus einer inhomogenen Temperaturverteilung in der Probe resultierende Unsicherheit der Probentemperatur konnte durch den Einbau von Thermoelement und Zusatzheizer ausgeräumt werden.

Neben den Eingangs geschilderten Problemen bei hohen Temperaturen eröffnet die komplexe Konstruktion des *TADMS*-Dilatometers in Folge der thermischen Abkopplung des Probenhalters vom Messkondensator bei Beschränkung auf Temperaturen unterhalb von 80 K neue Möglichkeiten. Da der zu beheizende Teil nur aus etwa 50 g Kupfer besteht, kann die Temperaturdrift sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen sehr präzise gesteuert werden. Dies ermöglicht Messungen der thermischen Ausdehnung sowohl mit steigender als auch fallender Temperatur, wobei als weiterer Parameter in gewissem Rahmen die Geschwindigkeit der Temperaturänderung variiert werden kann. Eine weitere Stärke des *TADMS*-Dilatometers, die ebenfalls auf die thermische Entkopplung von Probenhalter und Messkondensator zurückzuführen ist, besteht in der hohen Temperaturstabilität bei Magnetostruktionsmessungen. Abbildung 3.17 zeigt die vom Proben thermometer gemessene Temperatur während einer Magnetostruktionsmessung bis 14 T bei 5 K und bei 50 K. Die Variation der Temperatur bewegt sich im Bereich von $\pm 0.02\text{ K}$ um die Temperatur bei der die Messung gestartet wurde. Die Temperaturstabilität ist insbesondere wichtig, wenn die Gefahr besteht, dass kleine magnetostruktive Effekte von Längenänderungen in Folge der thermischen Ausdehnung der Probe überlagert werden können.

Fazit

Das *TADMS*-Dilatometer ermöglicht Messungen der thermischen Ausdehnung mit sehr präzise gesteuerter Temperaturdrift, sowohl mit steigender als auch mit fallender Temperatur und ist in dieser Hinsicht einzigartig unter den vorhandenen Dilatometern. Darüber hinaus können Messungen mit unterschiedlicher Temperaturdrift durchgeführt werden. Bei Messungen oberhalb von 80 K ist die Unsicherheit durch den nicht-reproduzierbaren Zelleffekt zu beachten. Die aus einer inhomogenen Temperaturverteilung in der Probe resultierende Unsicherheit der

Probentemperatur ist nach dem Einbau von Thermoelement und Zusatzheizer ausgeräumt. Mittels Hall-Sonde kann die Probe sehr genau relativ zu einem transversal anliegenden Magnetfeld orientiert werden und durch Drehen des Stabes können Messungen mit unterschiedlicher Orientierung der Probe im Magnetfeld durchgeführt werden, ohne dass dabei die Probe ausgebaut werden muss. Des Weiteren erlaubt die geringe Masse des zu beheizenden Teils des Dilatometers eine sehr hohe Temperaturstabilität bei Magnetostruktionsmessungen.

3.5. Messverfahren & Auswertung

Alle dilatometrischen Messungen dieser Arbeit wurden mittels kontinuierlicher Messverfahren aufgenommen. Aufgezeichnet wurde dabei die gemessene Kapazität als Funktion der Temperatur oder des Magnetfeldes. Aus der Kapazität kann mittels Gl. 3.3 dann die aktuelle Länge bzw. die relative Längenänderung $\Delta L/L_0 = \frac{d(T)-d_{\text{Start}}}{L_0}$ berechnet werden. Dabei bezeichnet d_{Start} den Plattenabstand bei der Starttemperatur der Messung bzw. bei $H = 0$ T für Magnetostruktionsmessungen und $d(T)$ den aktuellen Plattenabstand. L_0 ist die Gesamtlänge der Probe. Die verwendeten Messverfahren unterscheiden sich leicht je nach verwendetem Dilatometer:

- Nullfeld-Dilatometer *TADNull*

Mit diesem Dilatometer sind nur Messungen mit steigender Temperatur und ohne angelegtes Magnetfeld möglich. Nach dem Probeneinbau wird das Dilatometer auf die Starttemperatur von 4.2 K bzw. 2.2 K abgekühlt. Die Messung wird dann gestartet und das Dilatometer kehrt ungeregelt, aber mit langsamer und kontinuierlicher Aufwärmrate wieder auf Raumtemperatur zurück. Beim Aufwärmvorgang werden Probentemperatur und Kapazität kontinuierlich aufgezeichnet.

- Tieftemperaturdilatometer *TADHeliox*

Das Tieftemperaturdilatometer eignet sich ebenfalls nur für Messungen mit steigender Temperatur. Temperaturen von 250 mK werden hier durch das Verdampfen von flüssigem ^3He in einem abgeschlossenen Heliumsystem erreicht[23]. Die Kühlstufe des ^3He -Verdampfeinsatzes arbeitet dabei jedoch nicht nach einem kontinuierlichen Kreislaufprinzip sondern nach der so genannten *single shot* Methode, bei der das flüssige ^3He erst vollständig verdampft wird, bevor es in einem separaten Arbeitsschritt wieder rekondensiert wird. Dieser Rekondensationsvorgang mit einer diskontinuierlichen Temperaturänderung der Kühlstufe des ^3He -Verdampfeinsatzes verhindern derzeit noch dilatometrische Messungen mit fallender Temperatur mit diesem Dilatometer. Bei diesem Dilatometer wird die Aufwärmrate über die langsame,

3. Kapazitive Dilatometrie

kontinuierliche Temperaturänderung der Kühlstufe des ^3He -Verdampfeinsatzes gesteuert, eine direkte Messung und Regelung der Heizrate des Dilatometers ist aber derzeit (noch) nicht möglich. Für Messungen der thermischen Ausdehnung werden ebenfalls Kapazität und Temperatur während des Aufwärmvorgangs aufgezeichnet. Für Messungen der Magnetostriktion wird zunächst die Messtemperatur stabilisiert bevor dann das Feld variiert und dabei Magnetfeld und Kapazität aufgezeichnet werden. Zur Überprüfung der Temperaturstabilität wird zusätzlich auch die Dilatometertemperatur aufgezeichnet.

- Magnetfeld-Dilatometer *TADMS*

Das Magnetfelddilatometer ermöglicht vollautomatische $\alpha(T)$ -Messungen mit steigender und fallender Temperatur sowie Magnetostruktionsmessungen bei konstanter Temperatur. Typischerweise werden $\alpha(T)$ -Kurven mit einer Temperaturdrift zwischen ± 2 mK/s und ± 3 mK/s aufgenommen. Die Sweep-Rate des Magnetfeldes liegt zwischen ± 0.125 T/min und ± 0.250 T/min. Neben Kapazität und Temperatur bzw. Magnetfeld wird auch die Zeit aufgezeichnet, um so die Temperaturdrift des Dilatometers bestimmen und regeln zu können.

Zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \frac{\partial \Delta L}{\partial T}$ aus den Daten der relativen Längenänderung $\frac{\Delta L(T)}{L_0}$ wird die Methode der stückweisen Geradenanpassung gewählt, die Steigung entspricht dann α_{Mess} .¹¹ Von diesem gemessenen Ausdehnungskoeffizient wird gegebenenfalls noch der Beitrag des Dilatometers abgezogen: $\alpha_{\text{Probe}}(T) = \alpha_{\text{Mess}}(T) - \alpha_{\text{Zelleffekt}}(T)$ (vgl.3.2.3). Die Intervalle für die stückweise Geradenanpassung werden dabei so gewählt, dass zum einen durch eine ausreichende Mittelung das Rauschen der Messdaten reduziert wird und zum anderen die Geradenanpassung aber noch eine sinnvolle Beschreibung der Daten liefert. Typischerweise liegen die Intervalle zwischen 0.2 K und 1 K.

Bei Magnetostruktionsmessungen wird meistens die relative Längenänderung der Probe $\Delta L/L_0 = \frac{L(H) - L(H=0)}{L_0}$ angegeben. Die Auswertung besteht hier in der punktwisen Berechnung von $\frac{\Delta L}{L_0}$ und einer anschließenden Mittelung der Daten. Auch hier hängt die Größe der Mittelungsintervalle vom Verlauf von $\frac{\Delta L}{L_0}$ ab, typischerweise liegt sie zwischen 0.05 T und 0.1 T. Bei der Zelleffektkorrektur der relativen Längenänderung $\frac{\Delta L_{\text{Mess}}}{L_0}$ muss die unterschiedliche Länge von Eichprobe

¹¹Die Temperaturabhängigkeit der Gesamtlänge der Probe L_0 kann vernachlässigt werden, da die relative Längenänderung $(L_0 - L(T))/L_0$ zwischen 4 K und Raumtemperatur in der Größenordnung von 10^{-3} liegt und damit deutlich kleiner ausfällt als der Fehler bei der Bestimmung der Gesamtlänge der Probe bei Raumtemperatur.

L_0^{Eich} und gemessener Probe L_0^{Probe} berücksichtigt werden:

$$\frac{\Delta L_{\text{Mess}}}{L_0^{\text{Probe}}} = \frac{\Delta L_{\text{Probe}} + \Delta L_{\text{Zelle}}}{L_0^{\text{Probe}}} \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta L_{\text{Probe}}}{L_0^{\text{Probe}}} = \frac{\Delta L_{\text{Mess}}}{L_0^{\text{Probe}}} - \frac{L_0^{\text{Eich}}}{L_0^{\text{Probe}}} \frac{\Delta L_{\text{Zelle}}}{L_0^{\text{Zelle}}} \quad (3.8)$$

Das bedeutet, dass der Zelleffekt jeweils mit dem Eichfaktor $\frac{L_0^{\text{Eich}}}{L_0^{\text{Probe}}}$ skaliert werden muss.

3. Kapazitive Dilatometrie

4. Untersuchungen an dem Multiferroikum GdMnO_3

GdMnO_3 gehört zu einer Klasse neuartiger multiferroischer Materialien, in denen starke magnetoelektrische Effekte beobachtet werden. Der Begriff "multiferroisch" geht auf Aizu zurück. In den 1970er Jahren brachte er den Begriff "ferroisch" auf, welcher einen Festkörper bezeichnet, der zwei oder mehr Orientierungszustände in Abwesenheit eines magnetischen oder elektrischen Feldes bzw. einer mechanischen Spannung aufweist, und zwischen diesen mittels eines magnetischen oder elektrischen Feldes bzw. einer mechanischen Spannung hin und her geschaltet werden kann [60]. Multiferroische Materialien sind dann solche, in denen zwei oder mehr ferroische Ordnungsphänomene in einer Phase koexistieren. Das in den letzten Jahren erwachte Interesse an multiferroischen Materialien gründet hauptsächlich auf der Möglichkeit, in diesen Materialien ferroelektrische und magnetische Eigenschaften zu kombinieren. Wie ich später noch erläutern werde, bieten zudem ferroelektrische Ferromagnete ideale Bedingungen für das Auftreten einer starken magnetoelektrischen Kopplung, deren Mechanismen von vielfältiger Natur und bis heute noch weitgehend unverstanden sind. Vor diesem Hintergrund sind multiferroische Materialien ideale Kandidaten sowohl für das grundlegende Studium des Wechselspiels zwischen magnetischer und ferroelektrischer Ordnung sowie für die Entwicklung neuartiger funktionaler Materialien für technische Anwendungen.

Während bei vielen multiferroischen Materialien wie BiFeO_3 oder den hexagonalen Seltenerd-Manganaten $R\text{MnO}_3$ mit $R = \text{Sc, Y, In, Ho,} \dots \text{Lu}$ die magnetische Ordnung innerhalb der ferroelektrischen Phase auftritt und die entsprechenden Ordnungstemperaturen $T_{\text{FE}} \simeq 1000 \text{ K}$ für die ferroelektrische und $T_{\text{N}} \simeq 100 \text{ K}$ für die magnetische Ordnung auf deutlich unterschiedlichen Skalen liegen[4–6], gehört GdMnO_3 zu einer Reihe multiferroischer Materialien, bei denen sich die ferroelektrische Phase in einer magnetisch geordneten Phase bildet. Neben den orthorhombischen Seltenerd-Manganaten $R\text{MnO}_3$ mit $R=\text{Gd, Tb und Dy}$ [7, 61–64] gehören zu dieser Reihe auch $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ mit $R=\text{Tb, Ho und Dy}$ [65, 66] und $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [67]. Bei allen diesen Verbindungen wird eine Frustration des Spinsystems beobachtet, die zu komplexen magnetischen Ordnungsstrukturen und der Stabilisierung von Spindichtewellen führt[62, 65, 67]. Inzwischen gibt es eine Reihe von Hinweisen darauf, dass es gerade die komplexe magnetische Ordnung ist, welche die ferroelektrische Ordnung induziert[8, 9]. Dies lässt auf eine äußerst starke magnetoelek-

trische Kopplung schließen, was durch die Beobachtung einer ausgeprägten Magnetfeldabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften belegt wird. TbMnO₃ zeigt beispielsweise einen ungewöhnlich großen magnetokapazitiven Effekt sowie eine Magnetfeld-induzierte Richtungsänderung der ferroelektrischen Polarisierung[61].

Zu Beginn dieses Abschnitts gebe ich eine kurze Einführung in die zugrunde liegenden physikalischen Phänomene und stelle das multiferroische Seltenerd-Manganat GdMnO₃ vor. Daran anschließen wird sich die Präsentation der Messergebnisse gefolgt von einer Diskussion der H - T -Phasendiagramme sowie der Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen.

Das Ziel der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld und der Magnetostraktion an GdMnO₃ war die Untersuchung der Kopplung der verschiedenen Phasenübergänge ans Gitter. Immer wenn eine Magnetfeld-induzierte elektrische Polarisierung auftritt, ist mit einer starken magnetoelastischen Kopplung zu rechnen. Einige der in diesem Kapitel vorgestellten Messergebnisse wurden bereits in der Veröffentlichung[24] publiziert.

4.1. Grundlagen

4.1.1. Der magnetoelektrische Effekt

Als magnetoelektrischen Effekt bezeichnet man die Kopplung zwischen magnetischen und elektrischen Feldern in Materie, wodurch ein Magnetfeld die elektrische Polarisierung und umgekehrt ein elektrisches Feld die Magnetisierung eines Festkörpers beeinflusst. Für eine ausführliche Einführung in den magnetoelektrischen Effekt sei auf den Übersichtsartikel von M. Fiebig verwiesen[3]. Ich möchte an dieser Stelle nur in knapper Form einige der wesentlichen Aspekte zusammenstellen.

Die aus der Reaktion eines Systems auf ein magnetisches bzw. elektrisches Feld resultierenden Größen Magnetisierung $M = \frac{\text{mag.Moment}}{V}$ und elektrische Polarisierung $P = \frac{\text{el.Moment}}{V}$ führen zu zusätzlichen Beiträgen zur inneren Energie U eines Systems der Form ¹

$$U = TS - pV + \mu N + M \cdot \mu_0 H + P \cdot E \quad (4.1)$$

bzw. der freien Energie

$$F = E - TS - M \cdot \mu_0 H - P \cdot E. \quad (4.2)$$

¹Streng genommen gilt dies nur bezogen auf ein Einheitsvolumen, da $\mu_0 H \cdot M$ und $E \cdot P$ lediglich Energiedichten angeben, wie ein Blick auf die Dimension schnell zeigt: $[\mu_0 H \cdot M] = \frac{Vs}{Am} \frac{A}{m} = \frac{J}{m^3}$ und $[E \cdot P] = \frac{V}{m} \frac{As}{m^2} = \frac{J}{m^3}$

Entwickelt man die freie Energie F nach Beiträgen elektrischer und magnetischer Felder, so erhält man [3]

$$F = F_0 - \sum_i P_i^S E_i - \mu_0 \sum_i M_i^S H_i \quad (4.3)$$

$$- \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \sum_{i,j} \mu_{ij} H_i H_j \quad (4.4)$$

$$- \sum_{i,j} \alpha_{ij} E_i \mu_0 H_j \dots \quad (4.5)$$

Da man die intensiven Zustandsgrößen eines thermodynamischen Systems durch Ableitung eines thermodynamischen Potentials nach dem konjugierten Feld erhält, gilt für die elektrische Polarisierung

$$P_i = - \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \sum_j \varepsilon_{ij} E_j + \sum_j \alpha_{ij} B_j + \dots \quad (4.6)$$

und für die Magnetisierung

$$M_i = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \sum_j \mu_{ij} B_j + \sum_j \alpha_{ji} E_j + \dots \quad (4.7)$$

Neben den Beiträgen aus spontaner Polarisierung P_i^S (Magnetisierung M_i^S) und der durch den Tensor der elektrischen (magnetischen) Permeabilität ε_{ij} (μ_{ij}) beschriebenen Antwort des Systems auf das elektrische (magnetische) Feld werden durch den Tensor α_{ij} auch Beiträge eines magnetischen (elektrischen) Feldes zur Polarisierung (Magnetisierung) eingekoppelt. Dieser Tensor α_{ij} beschreibt den linearen magnetoelektrischen Effekt. Der Tensor α_{ij} , der die Polarisierung mit dem Magnetfeld koppelt, entspricht dem transponierten Tensor α_{ji} für die Kopplung zwischen Magnetisierung und elektrischem Feld. Neben dem linearen magnetoelektrischen Effekt existieren auch magnetoelektrische Effekte höherer Ordnung, auf die an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden soll [3]. Eine obere Grenze für den magnetoelektrischen Effekt stellt das Produkt der elektrischen und magnetischen Permeabilität dar [68, 69]:

$$\alpha_{ij}^2 < \varepsilon_{ii} \mu_{jj}. \quad (4.8)$$

Die magnetoelektrische Reaktion eines Systems kann also nicht stärker sein, als das Produkt aus elektrischer und magnetischer Reaktion. Eine starke magnetoelektrische Kopplung ist also nur für ferromagnetische und/oder ferroelektrische Systeme zu erwarten, weshalb, wie bereits erwähnt, gerade multiferroische Materialien derzeit intensiv untersucht werden.

Neben dem intrinsischen magnetoelektrischen Effekt in einphasigen Kristallen gibt es auch einen strukturellen magnetoelektrischen Effekt in Verbundmaterialien, die piezoelektrische und magnetostruktive Einheiten enthalten. Die durch ein Magnetfeld induzierte Verzerrung der magnetostruktiven Einheit bewirkt eine Verzerrung der piezoelektrischen Einheit, so dass das Magnetfeld einen Beitrag zur elektrischen Polarisierung hervorruft. Umgekehrt ruft ein elektrisches Feld in Folge der mechanischen Kopplung der piezoelektrischen und magnetostruktiven Einheiten eine Magnetisierung hervor[70].

4.1.2. Koexistenz von Ferroelektrizität und magnetischer Ordnung

Das Phänomen der Ferroelektrizität beschreibt die Existenz einer spontanen dielektrischen Polarisierung, die in einem elektrischen Feld dauerhaft umgepolt werden kann. Voraussetzung für die Bildung einer spontanen Polarisierung ist die Existenz einer Elementarzelle mit nicht-verschwindendem Dipolmoment. Ein solches elektrisches Dipolmoment erfordert eine polare Achse in der Elementarzelle und geht deshalb einher mit der Brechung der räumlichen Inversionssymmetrie der Kristallstruktur. Kristalle, die eine spontane Polarisierung aufweisen, bezeichnet man auch als Pyroelektrika, da die spontane Polarisierung häufig eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Ferroelektrische Materialien sind eine Untergruppe der Pyroelektrika. Ferroelektrika zeichnen sich im Gegensatz zu den Pyroelektrika dadurch aus, dass die spontane elektrische Polarisierung in einem elektrischen Feld auch umgepolt werden kann, was bei einem Pyroelektrikum nicht möglich ist. Die ferroelektrische Polarisierung verhält sich ähnlich wie die spontane Magnetisierung eines Ferromagneten, der bei der Namensgebung Pate stand. Ferroelektrische Materialien weisen ebenfalls Domänen auf und beim Umpolen der spontanen Polarisierung im elektrischen Feld tritt eine Hysterese auf. Im Gegensatz zum Ferromagnetismus beruht die ferroelektrische Ordnung jedoch nicht auf einer Wechselwirkung zwischen den geordneten Momenten sondern ist eine Folge struktureller Verzerrungen der Kristallstruktur. Oberhalb der Ordnungstemperatur T_c geht die ferroelektrische Phase in eine paraelektrische Phase über, die keine spontane Polarisierung aufweist. Während für die magnetische Ordnung im Prinzip immer der gleiche Mechanismus, nämlich die Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten, verantwortlich ist, kommen für ferroelektrische Ordnungsphänomene viele verschiedene Mechanismen in Frage, die oft noch nicht gut verstanden sind.

Die Koexistenz von ferroelektrischer und magnetischer Ordnung erfordert die simultane Brechung der zeitlichen und räumlichen Inversionssymmetrie. Es gibt 31 Punktgruppen, die eine spontane elektrische Polarisierung erlauben und ebenfalls 31 Punktgruppen, die eine spontane Magnetisierung zulassen. Obwohl in der Schnittmenge 13 Punktgruppen liegen, scheinen sich auf den ersten Blick fer-

roelektrische und magnetische Ordnungsphänomene gegenseitig auszuschließen. Während magnetische Isolatoren häufig teilweise gefüllten d-Orbitale aufweisen, besitzen die meisten Ferroelektrika eine d^0 -Konfiguration. Dennoch existieren eine Reihe von Verbindungen, in denen magnetische Ordnung und Ferroelektrizität in der gleichen Phase koexistieren. Einen Überblick über die unterschiedlichen Wege, wie Magnetismus und ferroelektrische Ordnung kombiniert werden können, gibt Referenz [70].

4.1.3. Magnetisch getriebene Ferroelektrizität

Die in der Einleitung erwähnten neuartigen multiferroischen Phänomene mit einer engen Kopplung zwischen magnetischer und ferroelektrischer Ordnung, wie sie in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ oder einigen orthorhombischen Seltenerd-Manganaten beobachtet werden, beruhen auf einer durch die magnetische Ordnung induzierten Ferroelektrizität, die bislang noch weitgehend unverstanden ist. Basierend auf ersten Untersuchungen an $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ und TbMnO_3 [62, 67], wonach das Einsetzen der ferroelektrischen Ordnung mit einem Übergang zwischen zwei unterschiedlich inkommensurabel magnetisch geordneten Phasen, der so genannten Hochtemperatur-inkommensurablen (HTI) und der Tieftemperatur-inkommensurablen (LTI) Phase, korreliert, wurde zunächst die Inkommensurabilität der magnetischen Ordnung als Schlüssel zur magnetisch induzierten ferroelektrischen Ordnung diskutiert [71]. Neuere Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass anstelle der Inkommensurabilität der magnetischen Ordnung dem Übergang von einer kollinearen zu einer spiralförmigen Spinordnung die Schlüsselrolle bei der Stabilisierung einer ferroelektrischen Phase durch eine magnetische Ordnung zufällt [8, 9]. Kenzelmann *et al.* konnten zeigen, dass in TbMnO_3 der ferroelektrische Phasenübergang mit einem magnetischen Übergang von einer sinusoidal modulierten Struktur mit kollinearen Spins zu einer spiralförmigen magnetischen Struktur einhergeht [8]. Abbildung 4.1 zeigt diese beiden magnetischen Strukturen. Bei $T = 35$ K, also oberhalb der ferroelektrischen Phase liegt die sinusoidal modulierte Ordnung vor und bei $T = 15$ K, also in der ferroelektrischen Phase, die spiralförmige Struktur mit nicht-kollinearen Spins. Da in TbMnO_3 jedoch zusätzlich auch eine Änderung der Temperaturabhängigkeit des Modulationsvektors der inkommensurablen magnetischen Ordnung am ferroelektrischen Übergang auftritt, konnte ein Einfluss der Inkommensurabilität bis dahin nicht völlig ausgeschlossen werden. Arima *et al.* haben aber zwischenzeitlich durch Untersuchungen an $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$ gezeigt, dass der ferroelektrische Übergang auch gänzlich ohne Änderung der inkommensurablen Modulation der magnetischen Ordnung auftritt und damit allein dem Übergang von einer kollinearen zu einer spiralförmigen Spinstruktur zugeschrieben werden kann [9]. Passend zu diesen Beobachtungen wurden kürzlich zwei theoretische Arbeiten von Katsura *et al.* [11] und von Mostovoy [10] veröffentlicht, denen

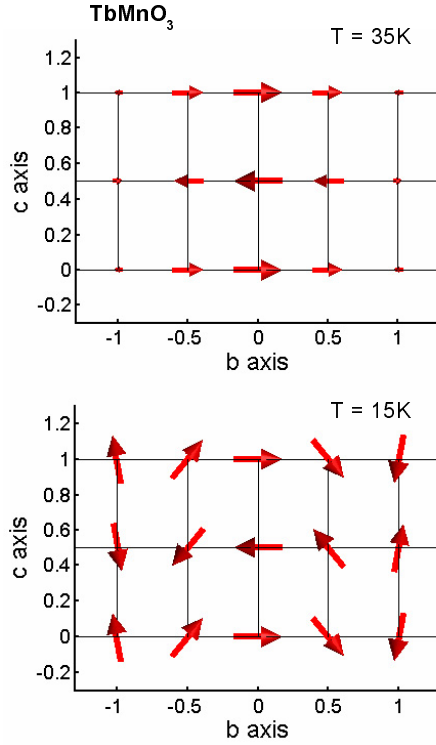


Abbildung 4.1.: Magnetische Struktur von TbMnO₃ in der paraelektrischen ($T = 35$ K) und der ferroelektrischen Phase ($T = 15$ K) mit $\mathbf{P}||c$.

Gezeigt ist eine Projektion auf die bc -Ebene. Zu erkennen ist der Übergang von einer kollinearen, sinusoidal modulierten Spinstruktur zu einer nicht-kollinearen, spiralförmigen Spinstruktur mit einer Rotation der Mn-Momente in der bc -Ebene (nach [8]).

zufolge eine nicht-kollineare, also beispielsweise eine spiralförmige Spinstruktur unter bestimmten Umständen eine elektrische Polarisierung hervorrufen kann. Beide Arbeiten liefern für den Fall einer spiralförmigen Spinstruktur übereinstimmend eine elektrische Polarisierung, die senkrecht sowohl auf dem Propagationsvektor als auch der Rotationsachse der spiralförmigen Spinstruktur steht (vgl. 4.2). Fallen die Richtungen von Propagationsvektor und Rotationsachse zusammen, wird keine elektrische Polarisierung durch die Spinstruktur erlaubt. Im Folgenden werde ich die näher auf die von Mostovoy vorgestellte, auf Symmetrieüberlegungen basierende phänomenologische Theorie für die durch eine spiralförmige magnetische Struktur induzierte Ferroelektrizität eingehen[10]. In kubischer Symmetrie² gilt demnach für die Kopplung zwischen Magnetisierung \vec{M} und elektrischer Polarisierung \vec{P}

$$\vec{P} = \gamma\chi_e[(\vec{M} \cdot \nabla)\vec{M} - \vec{M}(\nabla \cdot \vec{M})]. \quad (4.9)$$

Dabei ist χ_e die dielektrische Suszeptibilität. Für den allgemeinen Fall einer spiralförmigen Spinstruktur mit dem Propagationsvektor \vec{Q} hat die lokale Magneti-

²Die Argumentation bleibt auch bei orthorhombischer Symmetrie gültig, wenn der Propagationsvektor und die Rotationsachse der Spins parallel zu kristallographischen Achsen liegen.

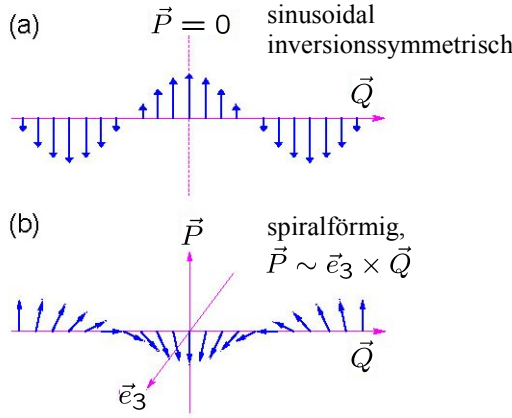


Abbildung 4.2.: (a) Für die sinusoidale Spindichtewelle bleibt die Inversionssymmetrie erhalten, eine solche Spinstruktur ermöglicht keine elektrische Polarisation.

(b) Für eine spiralförmige Spindichtewelle liegt eine gebrochene Inversionssymmetrie vor. Diese Spinstruktur impliziert die Möglichkeit einer elektrischen Polarisation $\mathbf{P} \parallel \mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q}$ (nach [10]).

sierung in der Orthogonalbasis \vec{e}_i ($i = 1, 2, 3$) die Form

$$\vec{M} = M_1 \vec{e}_1 \cos(\vec{Q}\vec{r}) + M_2 \vec{e}_2 \sin(\vec{Q}\vec{r}) + M_3 \vec{e}_3. \quad (4.10)$$

Die Spins rotieren dabei in der durch \vec{e}_1 und \vec{e}_2 aufgespannten Ebene mit einer Rotationsachse parallel zu \vec{e}_3 und weisen eine Verkantung in Richtung \vec{e}_3 auf. Für $M_3 = 0$ liegt eine ebene Spirale vor. Der Fall einer kollinearen, sinusoidal modulierten Spinstruktur ist für $M_1 = M_3 = 0$ bzw. $M_2 = M_3 = 0$ in Gl. 4.10 enthalten. Mit Gl. 4.9 erhält man aus Gl. 4.10 für die mittlere elektrische Polarisation

$$\langle \vec{P} \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r \vec{P} = \gamma \chi_e M_1 M_2 [\vec{e}_3 \times \vec{Q}]. \quad (4.11)$$

Diese ist offenbar unabhängig von der durch M_3 charakterisierten Verkantung der Spins. Für den Fall einer kollinearen, sinusoidalen Spinstruktur ist, wie bereits erwähnt, entweder $M_1 = 0$ oder $M_2 = 0$, so dass nach Gl. 4.11 $\langle \vec{P} \rangle = 0$ gilt. An diese Spinstruktur kann also keine elektrische Polarisation gekoppelt sein, was durchaus der Erwartung entspricht, da für eine kollineare, sinusoidale Spinstruktur keine Brechung der räumlichen Inversionssymmetrie vorliegt (vgl. Abb. 4.2).

Diese Situation ändert sich im Falle einer nicht-kollinearen spiralförmigen Struktur, die zu einer Brechung der räumlichen Inversionssymmetrie führt. Für diesen Fall gilt $M_1 \neq 0$ und $M_2 \neq 0$, so dass man mittels Gl. 4.11 eine nicht-verschwindende elektrische Polarisation $\langle \vec{P} \rangle \parallel \vec{e}_3 \times \vec{Q}$ erhält. Diese, an die magnetische Ordnung gekoppelte elektrische Polarisation steht also senkrecht auf der Propagationsrichtung und der Rotationsebene der spiralförmigen Spinstruktur. Aus $\langle \vec{P} \rangle \parallel \vec{e}_3 \times \vec{Q}$ folgt weiterhin, dass nur solche spiralförmigen Spinstrukturen mit einer elektrischen Polarisation gekoppelt sein können, für die die Rotationsachse

\vec{e}_3 der Spins nicht mit der Propagationsrichtung \vec{Q} zusammenfällt. Die größten Effekte sind zu erwarten, wenn die Propagationsrichtung \vec{Q} in der Rotationsebene der Spins liegt.

Der genaue Mechanismus, über den die spiralförmige Spinstruktur an das Gitter und damit die Ladungen koppelt und somit eine ferroelektrische Polarisation stabilisiert, ist noch unverstanden. Diskutiert wird derzeit ein Mechanismus, der auf einer inversen Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung beruht [72]. Nach Dzyaloshinskii und Moriya begünstigt eine gewinkelte M_i-O-M_j -Bindung ohne Inversionszentrum eine verkantete Spinstruktur [73, 74] und führt so beispielsweise zum schwachen Ferromagnetismus in LaMnO₃ [75]. Die Dzyaloshinskii-Moriya-Kopplung zweier benachbarter Spins \vec{S}_i und \vec{S}_j ist linear in der Spin-Bahn-Kopplung und wird beschrieben durch $\vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ mit einem konstanten Vektor \vec{D} . Für eine gegebene verkantete Spinstruktur, wie sie beispielsweise für eine spiralförmige Spinstruktur vorliegt, kann auch umgekehrt die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung zu einer Änderung des M_i-O-M_j -Bindungswinkels führen, und somit eine Verschiebung der Sauerstoff-Ionen proportional zum Vektorprodukt $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ der benachbarten, verkanteten Spins hervorrufen. Da im Falle der spiralförmigen Spinstruktur das Vektorprodukt $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ benachbarter Spins eine Konstante ist, werden die negativ geladenen Sauerstoff-Ionen in gleicher Weise relativ zu den typischerweise positiv geladenen magnetischen M_i -Ionen verschoben. Im Fall der orthorhombischen Seltenerd-Manganate führt eine spiralförmige Spinstruktur zu einer Verschiebung der O²⁻-Ionen relativ zu den Mn³⁺-Ionen, was die Bildung eines elektrischen Dipolmoments zur Folge hat.

4.2. Eigenschaften von GdMnO₃

4.2.1. Die Ausgangssubstanz LaMnO₃

Der multiferroische Isolator GdMnO₃ entsteht durch isovalente Substitution auf dem Seltenerd-Platz in LaMnO₃. Beide Substanzen kristallisieren in einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur, die in Abb. 4.3 gezeigt ist. Die Verzerrung ist vom GdFeO₃-Typ, d.h. die MnO₆-Oktaeder weisen eine Verkipfung um die b -Achse und eine Rotation um die c -Achse auf (vgl. Abbildung 4.4(a)). Die Mn³⁺-Ionen besitzen jeweils vier Elektronen in den $3d$ -Orbitalen. Im kubischen Kristallfeld der Sauerstoff-Oktaeder spaltet das 5-fach entartete $3d$ -Orbital in ein dreifach entartetes abgesenktes t_{2g} - und ein zweifach entartetes angehobenes e_g -Orbital auf. Da die Hundsche Kopplung stärker ist, als die Kristallfeld-Aufspaltung wird die *high spin*-Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^1$ realisiert, d.h. es liegt ein einfach besetztes e_g -Orbital vor. Diese Situation führt zu einer orbitalen Entartung, die durch eine Jahn-Teller-Verzerrung der MnO₆-Oktaeder aufgehoben wird. In LaMnO₃

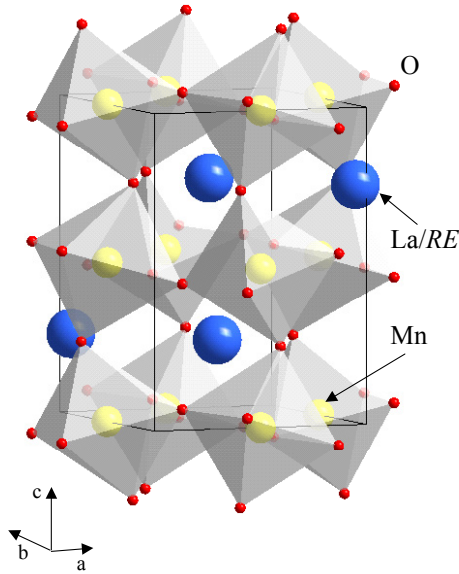


Abbildung 4.3.: Kubische Perowskitstruktur der orthorhombischen Seltenerd-Manganate RMnO_3 . Die Substitution der großen La-Ionen durch kleinere Seltenerd-Ionen verstärkt die GdFeO_3 -Typ Verzerrung.

kommt es unterhalb von $T_{\text{OO}} \simeq 750$ K zur Ausbildung einer orbitalen Ordnung, die mit einem kooperativen Jahn-Teller-Effekt einhergeht [77]. Der kooperative Jahn-Teller-Effekt führt in der Ebene zu einer antiferrodistortiven und senkrecht zu den Ebenen zu einer ferrodistorativen Ordnung der Oktaederverzerrungen, was einer d -Typ Jahn-Teller-Verzerrung entspricht (vgl. Abb. 4.4). Die orbitale Ordnung in LaMnO_3 ist vom $(d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2})$ -Typ. Diese orbitale Ordnung führt zusammen mit dem Superaustausch zu der von Wollan und Koehler beobachteten

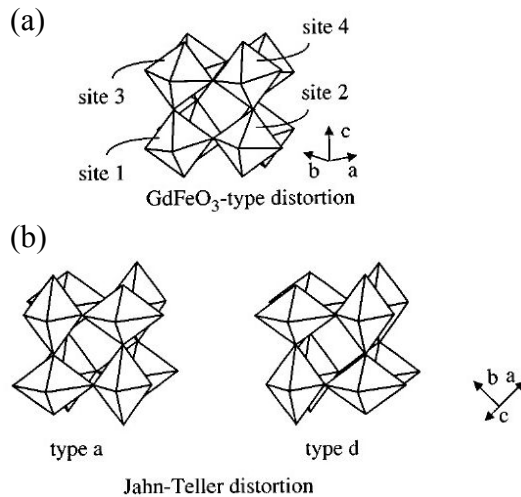


Abbildung 4.4.: (a) GdFeO_3 -Verzerrung der kubischen Perowskitstruktur. Diese Verzerrung setzt sich zusammen aus einer Drehung der Oktaeder um die c -Achse und einer Verkipfung der Oktaeder um die b -Achse. (b) Zwei der möglichen Ordnungsstrukturen der Oktaederverzerrungen beim kollektiven Jahn-Teller-Effekt (aus [76]).

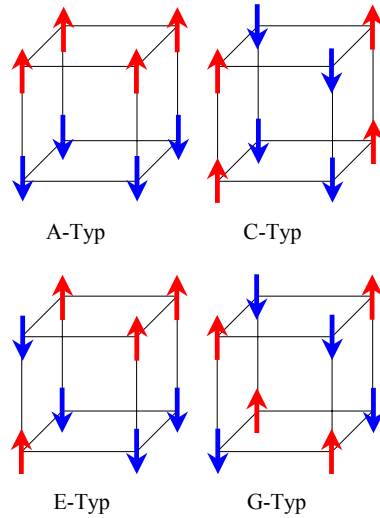


Abbildung 4.5.: Verschiedene Typen der antiferromagnetischen Ordnung auf einem einfach-kubischen Gitter.

A-Typ antiferromagnetischen Ordnung³ unterhalb von $T_N \simeq 140$ K. Zwischen den Ebenen dominiert eine antiferromagnetische Kopplung, innerhalb der Ebenen sind die Mn-Momente ferromagnetisch geordnet.[78–81] Die magnetokristalline Anisotropie sorgt für eine Ausrichtung der Mn-Momente entlang der b -Achse.[81] Die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung führt zu einer leichten Verkantung der Mn-Momente, was ein schwach ferromagnetisches Moment in c -Richtung zur Folge hat.[73–75, 82]

4.2.2. Frustration und komplexe magnetische Ordnung

Die isovalente Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen führt zu einer deutlichen Verstärkung der GdFeO_3 -Verzerrung. Abbildung 4.6 zeigt das Phasendiagramm der Seltenerd-Manganate als Funktion des planaren Mn–O–Mn-Bindungswinkels, der die GdFeO_3 -Verzerrung parametrisiert. Mit zunehmender Verzerrung, also für kleinere Seltenerd-Ionen, beobachtet man eine deutliche Destabilisierung der A-Typ antiferromagnetischen Ordnung der Mn-Momente. Im Bereich von Gd, Tb und Dy treten komplexe magnetische Ordnungsstrukturen auf und für das noch kleinere Seltenerd-Ion Holmium wird schließlich bei tiefen

³Die A-Typ antiferromagnetische Ordnung setzt sich aus einer ferromagnetischen Ordnung in den Ebenen und einer antiferromagnetischen Ordnung senkrecht zu den Ebenen zusammen. Einen Überblick über unterschiedliche antiferromagnetische Ordnungstypen auf einem kubischen Gitter gibt Abb. 4.5.

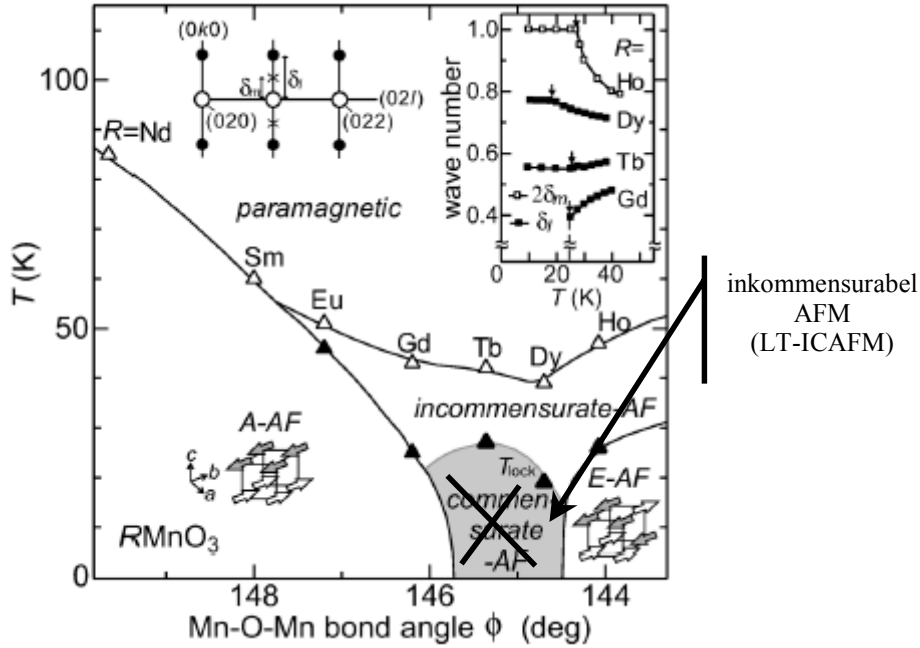


Abbildung 4.6.: Phasendiagramm der Seltenerd-Manganate RMnO_3 als Funktion des planaren Mn–O–Mn-Bindungswinkels, der die für kleinere Seltenerd-Ionen zunehmende GdFeO_3 -Verzerrung der Perowskit-Struktur parametrisiert. Eine Zunahme dieser strukturellen Verzerrung bei der Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen geht einher mit der Destabilisierung der A-Typ AFM-Ordnung und der Bildung komplexer magnetischer Ordnungsstrukturen (nach [63, 83]).

Temperaturen eine antiferromagnetische Ordnung vom E-Typ⁴ stabilisiert⁵[62]. Im Bereich komplexer magnetischer Ordnungsstrukturen bei RMnO_3 mit $R = \text{Gd, Tb und Dy}$ beobachtet man neuartige multiferroische Phänomene, die ich in Abschnitt 4.2.3 noch genauer vorstellen werde. Die Entwicklung der magnetischen Struktur der Seltenerd-Manganate als Funktion des abnehmenden Ionenradius auf dem Seltenerd-Platz bzw. der GdFeO_3 -Verzerrung von der A-Typ zur E-Typ antiferromagnetischen Ordnung kann durch die kontinuierliche Änderung des Propagationsvektors ($0 \rightarrow q_{\text{mag}} \rightarrow 1/2$) einer sinusoidalen Modulation der magne-

⁴Die E-Typ antiferromagnetische Ordnung zeichnet sich durch eine antiferromagnetische Kopplung längs einer Diagonalen der Ebenen sowie einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Ebenen aus (vgl. Abb. 4.5).

⁵ HoMnO_3 kann sowohl in einer orthorhombisch verzerrten Perowskit-Struktur als auch, was weitaus häufiger der Fall ist, in einer hexagonalen Struktur vorliegen. Bei dem hier erwähnten E-Typ Antiferromagneten handelt es sich um das orthogonale α - HoMnO_3 .

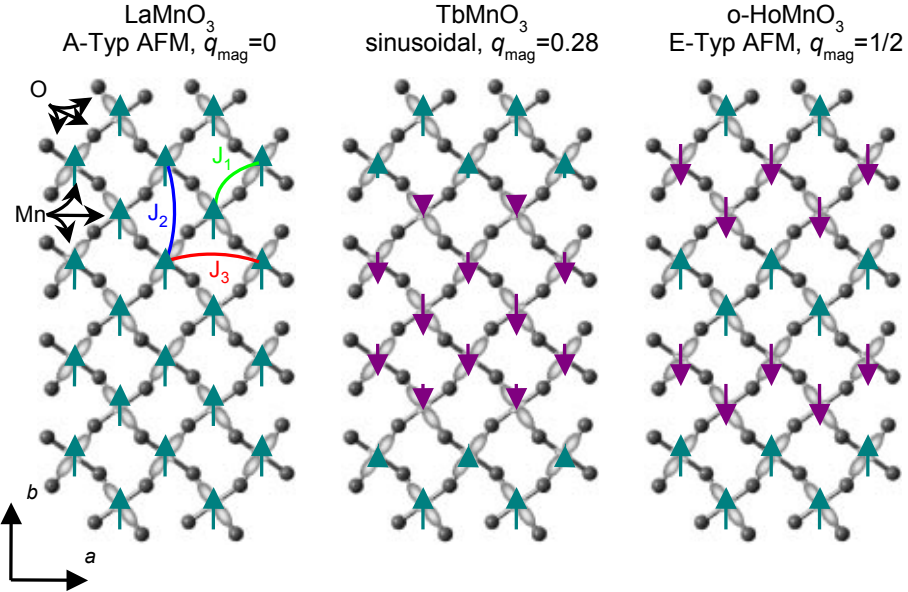


Abbildung 4.7.: Kristallstruktur sowie orbitale und magnetische Ordnung in der ab -Ebene für LaMnO_3 , TbMnO_3 und HoMnO_3 . J_1 bezeichnet die ferromagnetische Kopplung nächster Nachbarn, J_2 und J_3 die anisotrope, antiferromagnetische Kopplung übernächster Nachbarn (nach [84]).

tischen Struktur entlang der orthorhombischen b -Achse⁶ mit $0 \leq q_{\text{mag}} \leq 1/2$ beschrieben werden. Für die A-Typ AFM-Struktur in LaMnO_3 ist $q_{\text{mag}} = 0$ und für die E-Typ AFM-Struktur in o-HoMnO_3 ist $q_{\text{mag}} = 1/2$. Tatsächlich existiert zwischen der A-Typ-Phase in der weniger stark verzerrten Struktur und der E-Typ-Phase bei o-HoMnO_3 ein Übergangsbereich bei TbMnO_3 und DyMnO_3 , in dem man eine inkommensurable Modulation der magnetischen Ordnung entlang der orthorhombischen b -Achse beobachtet. Diese kontinuierliche Entwicklung der Ordnungsstruktur der Mn-Momente in der ab -Ebene beim Übergang von LaMnO_3 zu o-HoMnO_3 ist in Abb. 4.7 dargestellt.

Ein weiteres Charakteristikum der stark verzerrten Struktur ab EuMnO_3 ist das Auftreten von zwei magnetischen Phasenübergängen. Während in der weniger stark verzerrten Struktur, etwa von LaMnO_3 bis SmMnO_3 , ein magnetischer Übergang von der paramagnetischen Phase zur langreichweitigen A-Typ AFM-Ordnung der Mn-Momente stattfindet, erfolgt in der stärker verzerrten Struktur ab EuMnO_3 bei T_N zunächst ein Übergang in eine Phase mit inkommensurabel langreichweitig geordneten Mn-Momenten, die als (HT)ICAFM-Phase⁷ bezeich-

⁶Diese entspricht einer Flächendiagonalen in der kubischen Struktur in Abb. 4.5.

⁷für high temperature incommensurate AFM.

net wird. In dieser Phase weist der inkommensurable Modulationsvektor ($0\ q_{\text{mag}}\ 1/2$) eine deutliche Temperaturabhängigkeit $q_{\text{mag}}(T)$ für die Modulation entlang der b -Achse auf (vgl. dazu auch Inset in Abb. 4.6)[8, 62]. Bei tieferen Temperaturen erfolgt ein weiterer magnetischer Übergang bei T_c , bei dem für EuMnO_3 und GdMnO_3 eine A-Typ AFM-Ordnung und für o-HoMnO_3 eine E-Typ AFM-Ordnung etabliert wird. In TbMnO_3 und DyMnO_3 bleibt die magnetische Ordnung inkommensurabel bis hin zu tiefsten Temperaturen, allerdings verschwindet bei dem zweiten magnetischen Übergang bei T_c ⁸ die Temperaturabhängigkeit der Modulation (vgl. dazu auch Inset in Abb. 4.6.)[62]. Diese nach wie vor inkommensurabel geordnete Phase wird auch als (LT)ICAFM-Phase⁹ bezeichnet. Inzwischen hat sich gezeigt, dass die wesentliche Änderung der magnetischen Ordnung bei T_c in dem Übergang von einer kollinearen sinusoidal modulierten zu einer nicht-kollinearen spiralförmigen Struktur der Mn-Momente besteht (vgl. Abb. 4.1 in Abschnitt 4.1.3)[8, 9].

Während für TbMnO_3 die komplexe magnetische Ordnung bereits sehr genau mittels Neutronenstrahlung untersucht werden konnte, gestaltet sich die Untersuchung der magnetischen Struktur des benachbarten GdMnO_3 durchaus schwieriger, da Gd in natürlicher Isotopenzusammensetzung das Element ist, welches den höchsten bekannten Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen aufweist[85]. Es gibt jedoch inzwischen erste Versuche, die magnetische Struktur von GdMnO_3 mittel heißer Neutronen zu untersuchen[86]. Nach dem in Abb. 4.6 gezeigten Phasendiagramm durchläuft GdMnO_3 mit sinkender Temperatur ebenso wie TbMnO_3 eine inkommensurabel langreichweitig geordnete Phase und geht dann beim zweiten magnetischen Übergang bei T_c zu einer A-Typ AFM-Ordnung über. Die Aussagen über die magnetische Struktur von GdMnO_3 beruhen bislang lediglich auf Magnetisierungsmessungen und Untersuchungen der Gittermodulation mittels Röntgendiffraktion [62, 83, 87]. Diese zeigen zum einem bei dem zweiten magnetischen Phasenübergang einen deutlichen Anstieg der Magnetisierung sowie ein Verschwinden der inkommensurablen Gittermodulation¹⁰. Beide Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass GdMnO_3 in die gleiche verkantete antiferromagnetische Struktur wie LaMnO_3 übergeht. Ein zweifelsfreie Bestimmung der magnetischen Struktur steht für GdMnO_3 allerdings noch aus.

Diese Entwicklung komplexer magnetischer Ordnungsstrukturen mit zunehmender GdFeO_3 -Typ Verzerrung wird auf eine Konkurrenz zwischen der ferromagnetischen Superaustausch-Kopplung nächster Nachbarn (NN) J_{NN}^{FM} und der antiferromagnetischen Superaustausch-Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn (NNN)

⁸Die Übergangstemperatur dieses zweiten magnetischen Übergangs wird häufig auch als T_{lock} bezeichnet.

⁹für low temperature incommensurate AFM.

¹⁰Die Gittermodulation koppelt über $q_{\text{lat}} = 2q_{\text{mag}}$ an die Modulation der magnetischen Struktur[62].

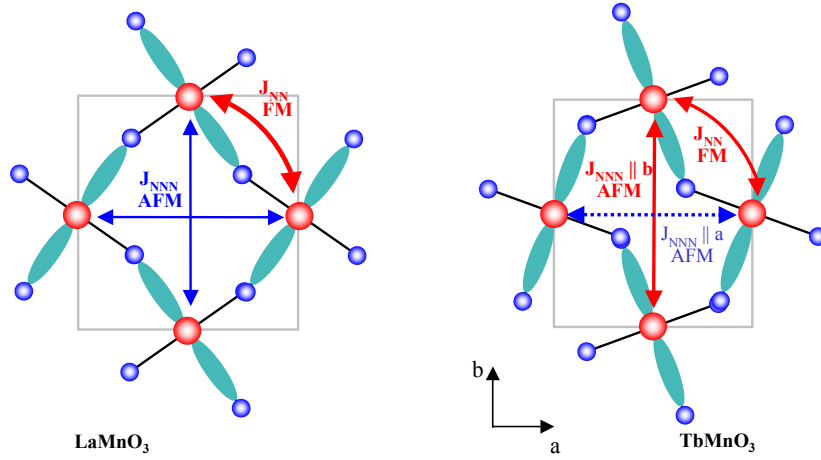


Abbildung 4.8.: Konkurrenz innerhalb der ab -Ebene von RMnO_3 zwischen der ferromagnetischen NN-Kopplung J_{NN}^{FM} und der antiferromagnetischen NNN-Kopplung J_{NNN}^{AFM} . Während in LaMnO_3 (links) die ferromagnetische NN-Kopplung dominiert, führt die mit der Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen u.a. zu einer Rotation der MnO_4 -Plaketten, die in TbMnO_3 (rechts) zu einer Anisotropie der antiferromagnetischen NNN-Kopplung innerhalb der ab -Ebene ($J_{NNN}^{AFM} \parallel b > J_{NNN}^{AFM} \parallel a$) führt. Die stärker werdende Kopplung $J_{NNN}^{AFM} \parallel b$ tritt in Konkurrenz zu der schwächer werdenden ferromagnetischen NN-Kopplung J_{NN}^{FM} .

$J_{NNN}^{AFM} \parallel a$ bzw. $J_{NNN}^{AFM} \parallel b$ innerhalb der ab -Ebene zurückgeführt (vgl. Abb. 4.8)[62, 84]. Eine Untersuchung der strukturellen Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder zeigt eine deutliche Zunahme der Jahn-Teller-Verzerrung für kleinere Seltenerd-Ionen, was zunächst die orbitale Ordnung stabilisiert, die Ordnungstemperatur T_{OO} steigt für kleinere Ionen auf dem Seltenerd-Platz an. Anders als zunächst erwartet, führt dies jedoch nicht zu einer Stabilisierung der A-Typ AFM-Ordnung[62]. Neben der Stabilisierung der orbitalen Ordnung kommt es durch die Verstärkung der GdFeO_3 -artigen Verzerrung zu einer Verringerung des Mn–O–Mn-Bindungswinkels, was zu einer Reduktion des Überlapps und damit zu einer Schwächung der ferromagnetischen NN-Kopplung J_{NN}^{FM} führen sollte. Gleichzeitig wird durch das Zusammenspiel aus orbitaler Ordnung und Drehung der MnO_4 -Plaketten die antiferromagnetische NNN-Kopplung innerhalb der ab -Ebene anisotrop, die antiferromagnetische NNN-Kopplung entlang der b -Achse wird gestärkt, während jene entlang der a -Richtung schwächer wird, so dass $J_{NNN}^{AFM} \parallel b > J_{NNN}^{AFM} \parallel a$ wird. Für TbMnO_3 ist diese Situation in Abb. 4.8, oben rechts, dargestellt. Mittels Neutronenstreuung wurden von D. Senff kürzlich Untersuchungen der Dispersion

magnetischer Anregungen in TbMnO_3 durchgeführt, die tatsächlich auf eine drastische Änderung der Kopplungen innerhalb der ab -Ebene verglichen mit LaMnO_3 hindeuten[88].

Die strukturellen Änderungen bei der Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen führen demnach von einer Situation, in der die planare ferromagnetische NN-Kopplung J_{NN}^{FM} dominiert und eine A-Typ antiferromagnetische Ordnung etabliert zu einer Konfiguration, in der die ferromagnetische NN-Kopplung J_{NN}^{FM} und die antiferromagnetische NNN-Kopplung entlang der b -Achse $J_{NNN||b}^{AFM}$ vergleichbar werden, so dass es innerhalb der ab -Ebene zu einer Konkurrenz zwischen beiden kommt. Diese Konkurrenz zwischen der anisotropen antiferromagnetischen NNN-Kopplung und der ferromagnetischen NN-Kopplung führt zu einer Frustration des Spinsystems, aus der eine sinusoidale Modulation der Mn-Momente entlang der b -Achse resultiert [62, 84].

Nach D. Senff zeigt die bereits erwähnte Untersuchung der Dispersion magnetischer Anregungen in TbMnO_3 weiterhin, dass die antiferromagnetische NN-Kopplung $J_{NN||c}^{AFM}$ zwischen den Ebenen deutlich schwächer durch die strukturellen Änderungen in Folge der Substitution auf dem La-Platz beeinflusst wird[88]. Nach Kajimoto *et al.* ist für TbMnO_3 diese Zwischenebenenkopplung $J_{NN||c}^{AFM}$ die dominierende Kopplung. Der Vergleich mit LaMnO_3 liefert für die Zwischenebenenkopplung $J_{NN||c}^{AFM}(\text{Tb})/J_{NN||c}^{AFM}(\text{La}) \simeq 0.8$, während für die planare NN-Kopplung $J_{NN}^{FM}(\text{Tb})/J_{NN}^{FM}(\text{La}) \simeq 0.2$ gilt [84]. Denkbar ist, dass das Auftreten von zwei magnetischen Übergängen auf diese Änderungen der Kopplungsstärken relativ zueinander zurückzuführen ist. In der stärker verzerrten Struktur ist es demnach die antiferromagnetische Zwischenebenenkopplung, die mit fallender Temperatur beim ersten magnetischen Übergang bei T_N zu einer langreichweitigen aber inkommensurablen magnetischen Ordnung führt, während innerhalb der Ebenen der Wettstreit zwischen der antiferromagnetischen Kopplung entlang der b -Achse und der ferromagnetischen NN-Kopplung bis zum zweiten magnetischen Übergang bei T_c anhält, was zu einem temperaturabhängigen Modulationsvektor der inkommensurablen Ordnung führt. Unterhalb von T_c verschwindet die Temperaturabhängigkeit des Modulationsvektors.

4.2.3. Magnetoelektrische Eigenschaften von GdMnO_3

Die Seltenerd-Manganate RMnO_3 mit $R = \text{Gd}, \text{Tb}$ und Dy im Übergangsbereich zwischen der A-Typ und der E-Typ antiferromagnetischen Ordnung weisen komplexe magnetische Ordnungsstrukturen und damit einhergehend ein reichhaltiges Spektrum magnetoelektrischer Eigenschaften mit stark anisotropen Feldabhängigkeiten auf. Abbildung 4.9 zeigt von Kimura *et al.* vorgeschlagene Phasendiagramme für RMnO_3 mit $R=\text{Gd}, \text{Tb}$ und Dy . Alle drei Verbindungen zeigen bei

4. Untersuchungen an dem Multiferroikum GdMnO_3

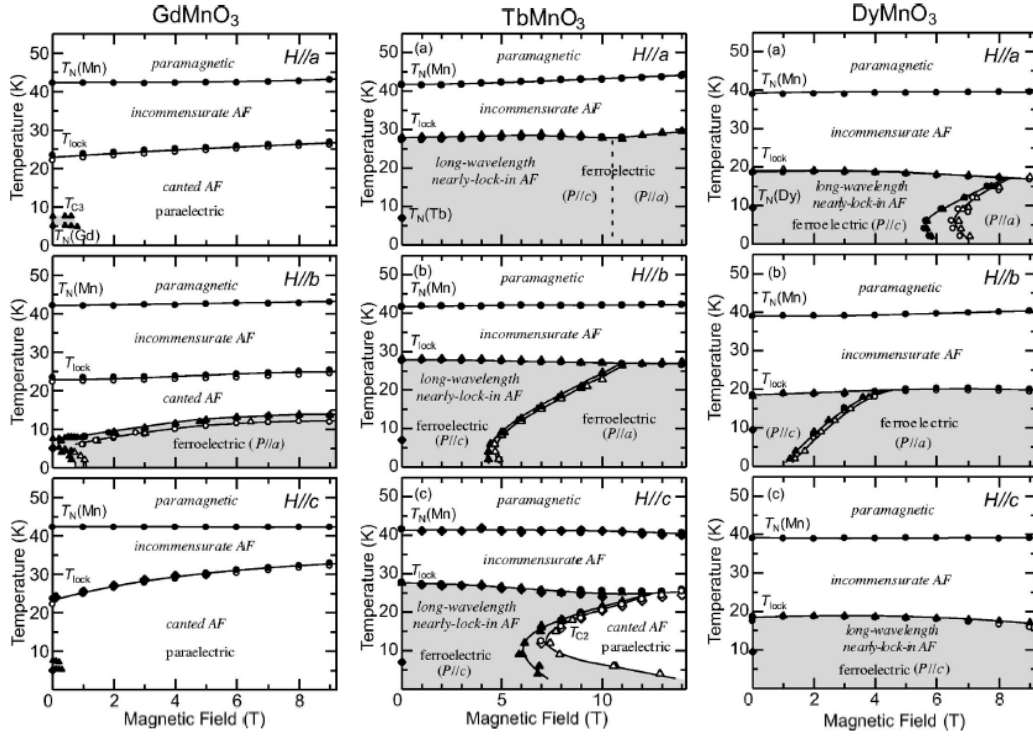


Abbildung 4.9.: H - T -Phasendiagramm für GdMnO_3 , TbMnO_3 und DyMnO_3 in Magnetfeldern entlang der drei kristallographischen Achsen (aus [7]).

$T_N \simeq 40$ K den Phasenübergang von der paramagnetischen in die inkomensurabel antiferromagnetisch geordnete (HT)ICAFM-Phase. Die Inkommensurabilität variiert kontinuierlich bei weiter sinkender Temperatur. Für TbMnO_3 und DyMnO_3 bleibt die Modulation auch unterhalb des zweiten Phasenübergangs bei $T_c \simeq 28$ K für $R = \text{Tb}$ bzw. $T_c \simeq 19$ K für $R = \text{Dy}$ inkomensurabel, die Temperaturabhängigkeit nimmt jedoch deutlich ab. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 dargestellt, konnten Kenzelmann *et al.* für TbMnO_3 nachweisen, dass bei diesem zweiten magnetischen Übergang ein Wechsel von einer kollinearen, sinusoidal modulierten Ordnung der Mn-Momente zu einer nicht-kollinearen, spiralförmigen Struktur stattfindet. Dieser Übergang korreliert mit dem Auftreten einer ferroelektrischen Ordnung, die eine spontane Polarisation in Richtung der c -Achse aufweist. Bei einer Rotation der Mn-Momente in der bc -Ebene und einer Propagation der Modulation entlang der b -Achse entspricht dies in der in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Theorie von Mostovoy $e_3||a$ und $Q||b$, was dann zu einer Polarisation $P||e_3 \times Q$, also $P||c$ führen sollte, was auch tatsächlich beobachtet wird [7, 8, 10]. Diese Polarisation $P||c$ kann durch ein magnetisches Feld $H||a$ oder $H||b$ in Rich-

tung $P||a$ der a -Achse gedreht werden, während sie in starken Magnetfeldern $H||b$ unterdrückt wird[7].

Anhand des Mischsystems $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$ konnten Arima *et al.* nachweisen, dass allein diese Änderung von einer kollinearen zu einer nicht-kollinearen Struktur der Mn-Momente maßgeblich für die Stabilisierung der ferroelektrischen Ordnung ist [9].

GdMnO_3 bleibt hingegen auch unterhalb des zweiten magnetischen Übergangs bei $T_c \simeq 23$ K paraelektrisch. Dieser Übergang geht einher mit dem Verschwinden des inkomensurablen Überstrukturefflexes und man beobachtet ein schwaches ferromagnetisches Moment, weshalb für $T < T_c$ in Anlehnung an die Beobachtungen für LaMnO_3 bis EuMnO_3 eine kommensurable, verkantet antiferromagnetische (cAFM) Ordnung vorgeschlagen wurde [62, 83, 87]. Eine zweifelsfreie Bestimmung der magnetischen Struktur steht jedoch, wie bereits erwähnt, bislang noch aus.

Hemberger *et al.* berichten von einer antiparallelen Ausrichtung der Gd-Momente relativ zur gekanteten ferromagnetischen Komponente der Mn-Momente. Eine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung des Gd-Untergitters setzt unterhalb von $T_N(\text{Gd}) \simeq 6$ K ein. Aus einer Verkantung der antiferromagnetischen Gd-Ordnung resultiert ein schwaches ferromagnetisches Moment, welches wiederum antiferromagnetisch an das verkantete Moment der Mn-Ordnung koppelt. Im Magnetfeld wird diese Gd-Ordnung rasch unterdrückt[87].

Durch Anlegen eines Magnetfeldes $H||b$ kann innerhalb dieser kommensurabel geordneten Phase eine ferroelektrische Ordnung mit einer Polarisation $P||a$ stabilisiert werden. Der ferroelektrische Übergang findet bei $T_{\text{FE}} \simeq 10$ K statt, die Übergangstemperatur zeigt jedoch eine deutliche Feldabhängigkeit[7]. Im Gegensatz zu TbMnO_3 und DyMnO_3 existieren für GdMnO_3 widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Auftretens einer ferroelektrischen Polarisation ohne angelegtes Magnetfeld. Während Noda *et al.* schon unterhalb 13 K eine ferroelektrische Polarisation $P||a$ beobachten[89, 90], finden Kimura *et al.* eine ferroelektrische Polarisation nur zwischen 5 K und 8 K, die zudem deutlich kleiner ist, als die Polarisation, die man beim Anlegen eines Magnetfeldes beobachtet[7]. Ich werde auf diese widersprüchlichen Ergebnisse bei der Diskussion der Messergebnisse in Abschnitt 4.4 näher eingehen.

Abbildung 4.10 zeigt die Änderung der Gittermodulation entlang der b -Achse für TbMnO_3 und GdMnO_3 als Funktion der Temperatur in unterschiedlichen Magnetfeldern, basierend auf der Untersuchung der strukturellen Überstrukturefflexe mittels Röntgendiffraktion. Aufgetragen ist in Abb. 4.10 der q_{lat} -Wert des Gittermodulationsvektors ($0 \ q_{\text{lat}} \ 0$). Nach Arima *et al.* ist bei der vorliegenden Analyse die Gittermodulation entlang der b -Achse über $q_{\text{lat}} = 2q_{\text{mag}}$ an die Modulation der magnetischen Struktur gekoppelt. Der Propagationsvektor der magnetischen Modulation hat demnach die Form $(0 \ 1/2 \cdot q_{\text{lat}} \ 1/2)$. Im Fall von TbMnO_3 zeigt sich das bereits erwähnte Verhalten, in der (HT)ICAFM-Phase weist $q_{\text{lat}} = 2q_{\text{mag}}$

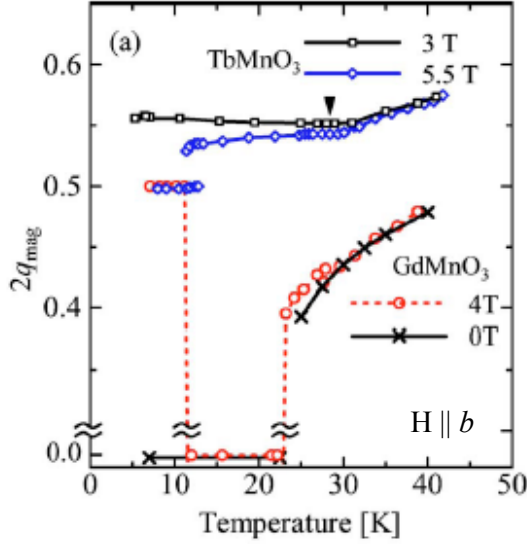


Abbildung 4.10.: Änderung der Gittermodulation entlang der b -Achse für TbMnO₃ und GdMnO₃ als Funktion der Temperatur in unterschiedlichen Magnetfeldern $H \parallel b$. Aufgetragen ist der q_{lat} -Wert des Gittermodulationsvektors ($0 \ q_{\text{lat}} \ 0$), der nach Ari-ma *et al.* $q_{\text{lat}} = 2q_{\text{mag}}$ an die Modulation der magnetischen Struktur entlang der b -Richtung gekoppelt ist. Die Ergebnisse basieren auf der Untersuchung der strukturellen Überstrukturreflexe mittels Röntgendiffraktion (aus [83]).

eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf, die unterhalb des zweiten magnetischen Übergangs bei T_c in der ferroelektrischen (LT)ICAFM-Phase verschwindet. Für ein Magnetfeld von 3 T bleibt die Modulation inkommensurabel bis zu tiefen Temperaturen mit $q_{\text{mag}} \simeq 0.28$. Für $H = 5.5 \text{ T} \parallel b$ tritt in TbMnO₃, wie in Abb. 4.9 zu sehen ist, beim Abkühlen der Polarisationsflop $P \parallel c \rightarrow P \parallel a$ auf. In der Gittermodulation macht sich dieser Polarisationsflop durch eine sprunghafte Änderung in q_{lat} von dem inkommensurablen Wert 0.53 auf den kommensurablen Wert $1/2$ bemerkbar, d.h. in der ferroelektrischen Phase mit $P \parallel a$ liegt in TbMnO₃ eine kommensurable magnetische Ordnung der Mn-Momente mit der Modulation ($0 \ 1/4 \ 1/2$) vor.

Für GdMnO₃ beobachtet man im Nullfeld zunächst nur ein Verschwinden des entsprechenden Überstrukturreflexes der inkommensurablen Gittermodulation unterhalb des zweiten magnetischen Phasenübergangs bei T_c (vgl. Abb. 4.10), was nach Abb. 4.9 mit dem Übergang in die gekantet antiferromagnetische Phase (cAFM) korreliert. In einem Magnetfeld von $4 \text{ T} \parallel b$ beobachtet man zunächst das gleiche Verhalten, unterhalb von $T_{\text{FE}} \simeq 11 \text{ K}$, also beim Übergang in die ferroelektrische Phase (vgl. Abb. 4.9) springt die Gittermodulation q_{lat} , wie beim Polarisationsflop in TbMnO₃, auf den kommensurablen Wert $1/2$, d.h. auch in GdMnO₃ liegt in der ferroelektrischen Phase mit $P \parallel a$ eine kommensurable Modulation der magnetischen Ordnung mit dem Propagationsvektor ($0 \ 1/4 \ 1/2$) vor.

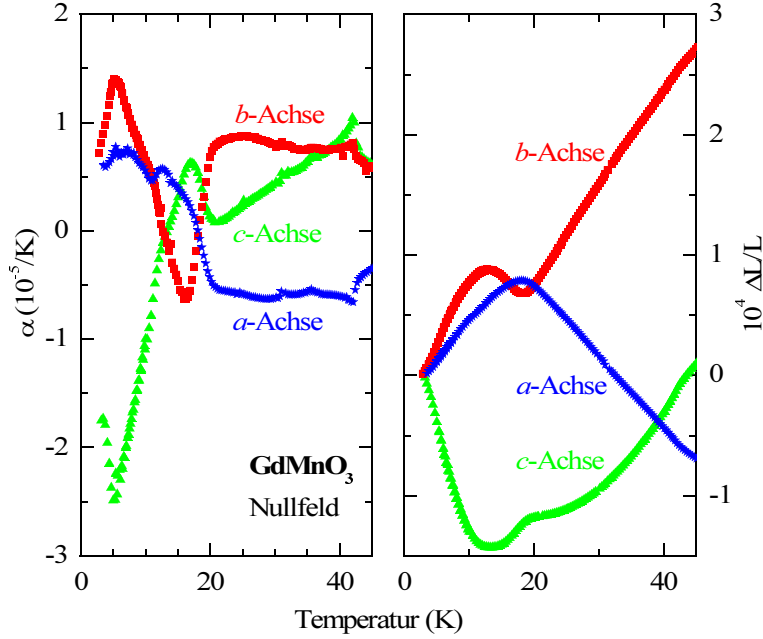


Abbildung 4.11.: Thermische Ausdehnung $\alpha(T)$ und relative Längenänderung $\Delta L/L$ von GdMnO₃ entlang der drei kristallographischen Achsen a , b und c ($Pbnm$ -Aufstellung) [24, 91].

4.3. Messungen an GdMnO₃

Die in diesem Kapitel vorgestellten dilatometrischen Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ und der Magnetostriktion $\Delta L(H)/L = [L(H) - L(0)]/L(0)$ wurden an einem quaderförmigen GdMnO₃ Einkristall mit den Abmessungen $1.7 \times 2 \times 1.45 \text{ mm}^3$ entlang der drei kristallographischen Achsen a , b und c (in $Pbnm$ -Aufstellung) durchgeführt. Die verwendete Probe ist ein Stück eines Einkristalls, der von A.M. Balbashov am *Moscow Power Engineering Institute* im Zonenschmelzverfahren hergestellt wurde. Die Phasenreinheit wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktion überprüft [64]. Messungen der Magnetisierung, des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme dieses Kristalls wurden von J. Hemberger *et al.* durchgeführt [87].

4.3.1. Thermische Ausdehnung

Beginnen werde ich mit der Diskussion der Nullfeld-Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i = \frac{\partial \ln L_i}{\partial T}$ von GdMnO₃. L_i bezeichnet dabei die Länge der Probe entlang der drei kristallographischen Achsen $i = a, b$ und

c. Wie in Abbildung 4.11 gezeigt ist, besitzt GdMnO_3 eine stark anisotrope thermische Ausdehnung und $\alpha_i(T)$ zeigt eine Reihe von Anomalien. Die scharfen Anomalien bei 41 K können dem Néel-Übergang der Mn-Ionen zugeordnet werden, ihre Form ist typisch für einen Phasenübergang 2. Ordnung. Basierend auf den bislang veröffentlichten Phasendiagrammen für GdMnO_3 (vgl. Abschnitt 4.2.3) wären eine Reihe weiterer Anomalien bei tieferen Temperaturen zu erwarten: (i) beim ICAFM-cAFM-Übergang bei $T_c \simeq 23$ K, (ii) um $T_{\text{FE}} \simeq 10$ K, wenn die ferroelektrische Ordnung einsetzt und (iii) um 6 K auf Grund der Ordnung der Gd-Momente. Tatsächlich zeigen die $\alpha_i(T)$ -Kurven deutliche Anomalien um 6 K, ziemlich kleine Anomalien um 10 K und wiederum etwas ausgeprägtere Anomalien um 20 K mit unterschiedlichen Vorzeichen und Größen für die unterschiedlichen kristallographischen Achsen i . All diese Anomalien sind jedoch eher breit und lassen kaum eine eindeutige Identifikation von Übergangstemperaturen zu.

Da zumindest für die ferroelektrische Ordnung eine starke Kopplung an Gitterfreiheitsgrade erwartet wird, deutet die nur schwach ausgeprägte Anomalie um 10 K auf das fehlende oder unvollständige Einsetzen einer ferroelektrischen Ordnung im Nullfeld hin, was im Einklang mit dem bereits erwähnten Ergebnis von Kimura *et al.* steht, wonach ohne angelegtes Magnetfeld nur eine sehr kleine Polarisation beobachtet wird, die etwa eine Größenordnung unter der im Magnetfeld auftretenden Polarisation liegt.

4.3.2. Messungen im Magnetfeld

Deutliche Änderungen der $\alpha_i(T)$ -Kurven treten auf, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Für die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion von GdMnO_3 wurde das in Abschnitt 3.4 vorgestellte Felddilatometer TADMS verwendet. Abbildung 4.12 zeigt die Ergebnisse der Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_a(T)$ entlang der a -Achse in einem longitudinal angelegten Magnetfeld $H||a$. Mit zunehmendem Magnetfeld erscheint eine breite Anomalie um 10 K. Bereits in einem Feld von 1 T ändert die Anomalie ihr Vorzeichen und tritt oberhalb von 2 T nur noch als breit ausgeschmiertes Minimum in den $\alpha_a(T)$ -Kurven auf. Die Ursache dieser Anomalie ist unklar, möglicherweise ist sie auf das komplexe Wechselspiel zwischen dem Magnetismus der Mn- und der Gd-Momente zurückzuführen[87].

Eine weitaus drastischere Änderung der $\alpha_a(T)$ -Kurve im Magnetfeld tritt jedoch um 18 K in der Gegend des ICAFM-cAFM-Übergangs bei T_c auf. Zwischen 0 und 1 T entwickelt sich dort eine sehr ausgeprägte Anomalie, die für höhere Felder systematisch zu höheren Temperaturen schiebt. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Feldabhängigkeit der Übergangstemperatur $T_c(H)$ von der ICAFM- in die cAFM-Phase[7, 61, 83]. Das negative Vorzeichen dieser Anomalie bedeutet, dass der Übergang mit steigender Temperatur, d.h. von der cAFM-Phase in die

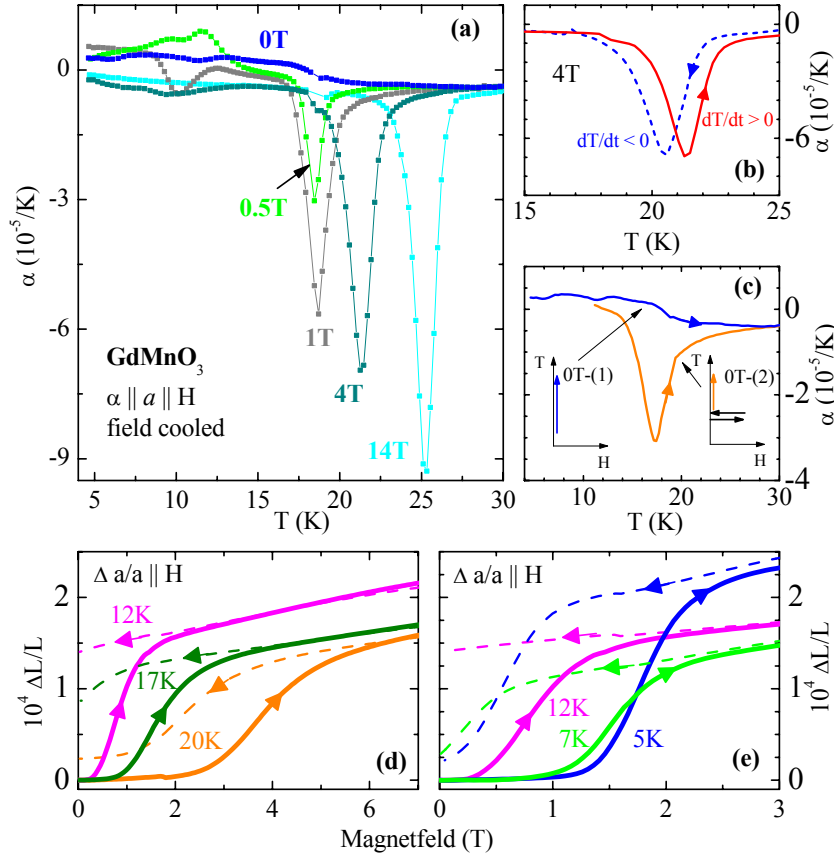


Abbildung 4.12.: (a) Thermische Ausdehnung $\alpha_a(T)$ mit $H||a$, FC-Messung bei steigender Temperatur. (b) Vergleich einer Messung mit steigender (durchgezogene Linie) und fallender (gestrichelte Linie) Temperatur, bei T_c tritt eine Hysterese auf. (c) Vergleich zweier Nullfeld $\alpha_a(T)$ -Messungen, jeweils mit steigender Temperatur gemessen. Die Messung 0T-(1) wurde nach dem Abkühlen der Probe ohne Magnetfeld (ZFC) durchgeführt, Messung 0T-(2) erfolgte nach dem Abkühlen der Probe auf 12 K und dem Ein- und Ausschalten eines Magnetfelds von 8 T. (d) und (e) ZFC-Magnetostriktion der a -Achse $\Delta L_a(H)/L_a$, gemessen mit $H||a$ bei steigendem (durchgezogene Linie) und fallendem (gestrichelte Linie) Magnetfeld. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit D. Meier durchgeführt[24].

ICAFM-Phase, mit einer deutlichen Verkürzung der a -Achse verbunden ist. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.14a exemplarisch die relative Längenänderungen als Funktion der Temperatur in einem konstantem Magnetfeld von 6 T gezeigt.

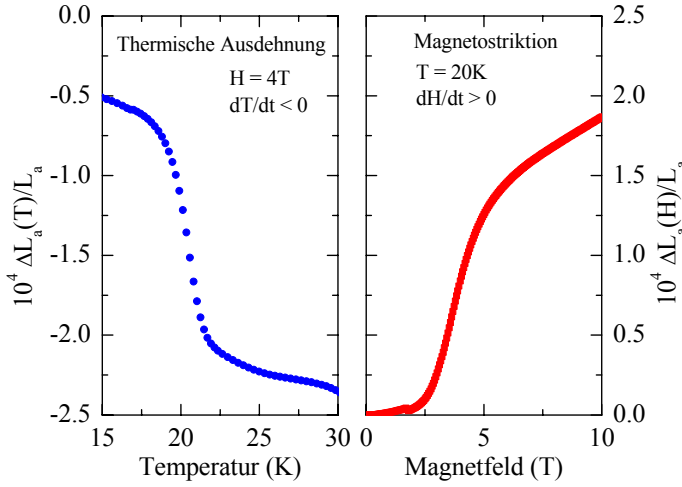


Abbildung 4.13.: Vergleich der Anomalien beim Temperatur- und Magnetfeld-getriebenen Übergang in die cAFM-Phase bei 20 K bzw. 4 T.[92, 93]

Die in Abbildung 4.12a gezeigten $\alpha_a(T)$ -Kurven wurden jeweils mit steigender Temperatur ($dT/dt > 0$) als so genannte *field-cooled* (FC) Messungen durchgeführt, bei denen das Magnetfeld vor dem Abkühlen der Probe bei einer Temperatur von 50 K, also in der ungeordneten Phase, eingeschaltet wurde. Darüber hinaus wurden aber auch Messungen mit fallender Temperatur ($dT/dt < 0$) durchgeführt. Abbildung 4.12b zeigt exemplarisch einen Vergleich der Messungen mit steigender und fallender Temperatur in einem Magnetfeld von 4 T. Deutlich erkennbar ist ein hysteretisches Verhalten am Übergang von der ICAFM- in die cAFM-Phase, die Anomalien der Kurve mit $dT/dt > 0$ und jener mit $dT/dt < 0$ liegen etwa 0.7 K auseinander. Die mit Hilfe des neu in das TADMS-Dilatometer eingebauten Thermoelements (vgl. Abschnitt 3.4.2) gemessene Temperaturdifferenz über der Probe liegt bei diesen Messungen bei weniger als ± 0.03 K, so dass diese Hysterese zweifelsfrei den intrinsischen Eigenschaften der Probe zugeschrieben werden kann. Anhand dieser Hysterese kann der Übergang von der ICAFM-Phase in die cAFM-Phase als Phasenübergang 1. Ordnung identifiziert werden.

Ebenfalls ein stark hysteretisches Verhalten zeigen die Messungen der Magnetostraktion. In Abbildung 4.12d&e ist die relative Längenänderung der a -Achse $\Delta L_a(H)/L_a = [L_a(H) - L_a(H = 0)]/L_a(H = 0)$ als Funktion des Magnetfeldes $H||a$ bei konstanter Temperatur gezeigt. Bei 20 K tritt eine anomale Ausdehnung der a -Achse um 4 T auf, die mit dem Übergang von der ICAFM-Phase in die cAFM-Phase bei größer werdendem Magnetfeld in Verbindung gebracht werden kann. Sowohl die Lage dieser $\Delta L_a(H)/L_a$ -Anomalie in der H - T -Ebene als auch die Größe der Anomalie stimmen gut mit Lage und Größe der entsprechenden $\alpha_a(T)$ -Anomalie beim Übergang von der ICAFM-Phase in die cAFM-Phase mit sinkender Temperatur überein (vgl. Abb. 4.13). Die Messung mit negativer Feld-drift ($dH/dt < 0$, gestrichelte Linie) zeigt bei etwa 2 T eine deutliche Verkürzung

der a -Achse, was im Umkehrschluss auf die Rückkehr aus der cAFM-Phase in die ICAF-Phase mit abnehmendem Magnetfeld zurückgeführt werden kann. Mit sinkender Temperatur schiebt diese $\Delta L_a(H)/L_a$ -Anomalie zu kleineren Magnetfeldern. Bei einer Temperatur von 12 K schließlich ist eine anomale Ausdehnung der a -Achse bei positiver Felddrift zu beobachten, die jedoch beim Reduzieren der Magnetfeldstärke nicht wieder zurück geht. Auf Grund der breiten Hysterese bleibt GdMnO₃ in der cAFM-Phase wenn das Magnetfeld wieder ausgeschaltet wird. Bei weiter abnehmender Temperatur schiebt diese $\Delta L_a(H)/L_a$ -Anomalie wieder leicht zu höheren Feldstärken und bei 5 K beobachtet man, dass die anomale Ausdehnung der a -Achse bei ansteigendem Magnetfeld wieder zurück geht, wenn das Magnetfeld reduziert wird. Offenbar konnte also der Magnetfeld-getriebene Übergang in die cAFM-Phase bis $T = 5$ K, der tiefsten mit dem verwendeten Dilatometer erreichbaren Temperatur, verfolgt werden. Es bestehen jedoch keine Anzeichen dafür, dass der Magnetfeld-getriebene Übergang in die cAFM-Phase nicht auch bei noch tieferen Temperaturen auftritt. Dies bedeutet, dass die ICAF-Phase-Grenze $T_c(H)$, welche für große Feldstärken in der H - T -Ebene nahezu parallel zur H -Achse verläuft, bei kleinen Magnetfeldern ein deutliches Abknicken hin zu tieferen Temperaturen aufweist (vgl. dazu auch Abb. 4.17). Um dies zu überprüfen, wurde die folgende $\alpha_a(T)$ -Messung im Nullfeld durchgeführt: Nach dem Abkühlen der Probe auf eine Temperatur von 12 K ohne Magnetfeld wurde ein Feld von 8 T angelegt, um die Probe in die cAFM-Phase zu bringen. Auf Grund der breiten Hysterese des ICAF-cAFM-Übergangs bei dieser Temperatur sollte die Probe auch nach dem Abschalten des Magnetfeldes in der cAFM-Phase verbleiben. Anschließend wurde dann eine $\alpha_a(T)$ -Messung mit steigender Temperatur durchgeführt. Abbildung 4.12c zeigt einen Vergleich dieser Nullfeld-Messung 0T-(2) mit der konventionellen *zerofield cooled* (ZFC) $\alpha_a(T)$ -Messung 0T-(1). Im Gegensatz zur 0T-(1)-Messung zeigt die 0T-(2)-Messung einen scharfen Peak bei T_c , der vergleichbar ist mit den Anomalien, welche $\alpha_a(T)$ bei angelegtem Magnetfeld am ICAF-cAFM-Übergang mit steigender Feldstärke zeigt. Dies bestätigt eindeutig das Abknicken der ICAF-cAFM-Phasengrenze $T_c(H)$ im Niedrigfeldbereich. Offenbar geht GdMnO₃ erst durch das Anlegen eines Magnetfeldes in die cAFM-Phase über. Die im Gegensatz zur 0T-(2)-Messung fehlende Anomalie in der konventionellen ZFC $\alpha_a(T)$ -Kurve 0T-(1) zeigt, dass die reine cAFM-Phase von GdMnO₃ nicht beim Abkühlen des Kristalls im Nullfeld erreicht werden kann. Die breiten Anomalien der $\alpha_i(T)$ -Kurven im Nullfeld (vgl. Abb. 4.11) beruhen daher wahrscheinlich auf einem unvollständigen ICAF-cAFM-Übergang und deuten auf eine Koexistenz der beiden Phasen bei kleinen Magnetfeldern hin.

Ein ähnliche Hysterese wurde auch von J. Hemberger *et al.* und K. Noda *et al.* bei Messungen der Magnetisierung von GdMnO₃ an unterschiedlichen Proben gefunden. [87, 89] Diese konnte jedoch bislang nicht zweifelsfrei mit dem ICAF-cAFM-Übergang in Verbindung gebracht werden. Das Abknicken der ICAF-

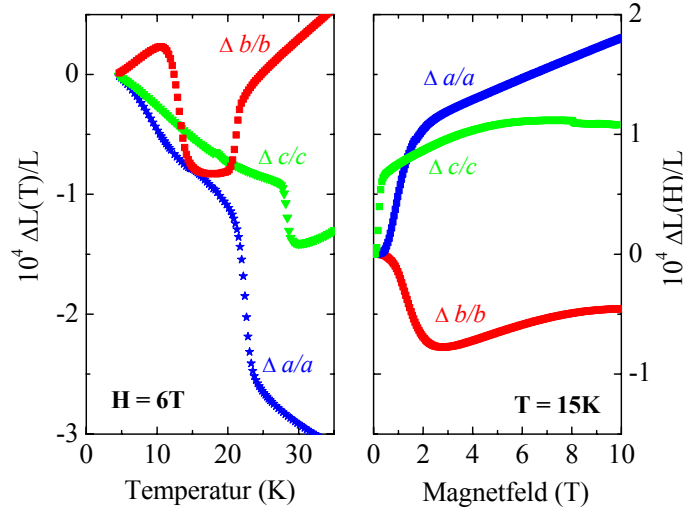


Abbildung 4.14.: Relative Längenänderung $\Delta L_i/L_i$ von a -, b - und c -Achse als Funktion der Temperatur bei konstantem Feld ($H = 6\text{ T}$; links) und als Funktion des Magnetfeldes bei konstanter Temperatur ($T = 15\text{ K}$; rechts). In allen Fällen wurde das Magnetfeld parallel zur Messrichtung angelegt. Gemessen wurde mit steigender Temperatur bzw. steigendem Magnetfeld. [24]

cAFM-Phasengrenze zeigt sich auch in der spezifischen Wärme $c_p(T)$ in unterschiedlichen Magnetfeldern, die von J. Hemberger *et al.* gemessen wurde[87]. In einem Magnetfeld von 5 T zeigt $c_p(T)/T$ eine deutliche Anomalie am ICAFM-cAFM-Übergang bei T_c . Mit abnehmender Feldstärke schiebt diese Anomalie leicht zu niedrigeren Temperaturen. Für $H = 1\text{ T}$ ist allenfalls eine stark ausgeschmiedete sehr kleine Anomalie erkennbar, während $c_p(T)/T$ im Nullfeld keine Anomalie mehr im betreffenden Temperaturbereich zeigt. Das Verhalten der spezifischen Wärme ist also konsistent mit der Koexistenz der ICAFM- und der cAFM-Phase im Niedrigfeldbereich.

Abbildung 4.14 zeigt die relative Längenänderung $\Delta L_i/L_i$ der drei kristallographischen Achsen als Funktion von Magnetfeld und Temperatur. Die c -Achse verhält sich ähnlich wie die a -Achse. Die Anomalien haben das gleiche Vorzeichen, fallen aber etwas kleiner aus als für die a -Achse. Darüberhinaus treten sie für gleiches Magnetfeld bzw. gleiche Temperatur bei höheren Temperaturen bzw. kleineren Magnetfeldern auf. Da alle Messungen mit longitudinal angelegtem Magnetfeld $H \parallel L_i$ durchgeführt wurden, deutet letzteres auf eine anisotrope Feldabhängigkeit von Übergangstemperatur und -feld des ICAFM-cAFM-Übergangs hin. Die Ergebnisse für $\alpha_c(T)$ und $\Delta L_c(H)/L_c$ für andere Magnetfelder und Temperaturen zeigt Abbildung 4.15. Die deutliche Ausdehnung der c -Achse beim ICAFM-cAFM-Über-

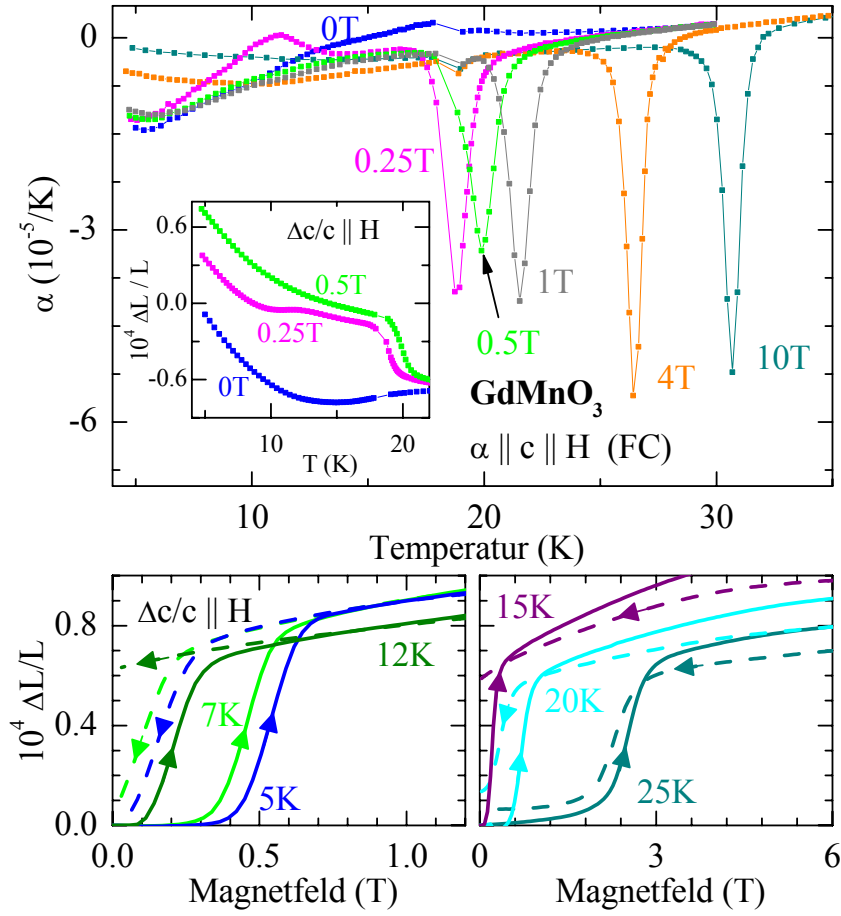


Abbildung 4.15.: Oben: Thermische Ausdehnung $\alpha_c(T)$ mit $H||c$, FC-Messung bei steigender Temperatur. Im Inset ist die relative Längenänderung $\Delta L_c(T)/L_c$ bei kleinen Magnetfeldern zu sehen. Unten: ZFC-Magnetostruktion der c -Achse $\Delta L_c(H)/L_c$, gemessen mit $H||c$ bei steigendem (durchgezogene Linie) und fallendem (gestrichelte Linie) Magnetfeld. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit D. Meier durchgeführt.

gang ist schon bei einem Magnetfeld von 0.25 T deutlich zu erkennen und schiebt mit zunehmender Magnetfeldstärke ebenfalls zu höheren Temperaturen. Ebenso wie $\alpha_a(T)$ zeigt auch $\alpha_c(T)$ bei tieferen Temperaturen ein anomales Verhalten. Das breite Maximum, welches bei 0 T um 17 K herum zu beobachten ist, schiebt bei 0.25 T zu etwas tieferen Temperaturen und erscheint etwas ausgeprägter. In höheren Magnetfeldern ist es nicht mehr zu sehen. Das Minimum der $\alpha(T)$ -Kurve bei 6 K schmiert mit zunehmender Feldstärke deutlich aus. Dies bedeutet, dass die

deutliche Ausdehnung der c -Achse beim Abkühlen der Probe mit zunehmendem Magnetfeld mehr und mehr unterdrückt wird. Diese Tieftemperatur-Anomalien sind, ebenso wie die der $\alpha_a(T)$ -Kurven, höchst wahrscheinlich auf das Wechselspiel zwischen dem Magnetismus der Mn- und der Gd-Momente zurückzuführen. Im unteren Teil von Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der Magnetostruktionsmessungen gezeigt. Der Verlauf ähnelt dem, der schon für die a -Achse diskutiert wurde, allerdings tritt der Übergang in die cAFM-Phase, wie bereits gesagt, schon bei deutlich kleineren Magnetfeldern auf und die Hysterese fällt geringer aus (vgl. dazu auch Abb. 4.17).

Wie bereits in Abbildung 4.14 erkennbar ist, ändert sich die Phänomenologie deutlich, wenn ein Magnetfeld parallel zur b -Achse angelegt wird. Die Anomalie von $\Delta L_b(T)/L_b$ am ICAFM-cAFM-Übergang liegt bei der gleichen Temperatur wie für die a -Achse, hat aber ein anderes Vorzeichen. Das bedeutet, dass die b -Achse beim Übergang von der cAFM-Phase in die ICAFM-Phase deutlich länger wird. Zusätzlich tritt noch eine weitere, ausgeprägte Anomalie bei tieferen Temperaturen auf.

Abbildung 4.16 zeigt die thermische Ausdehnung der b -Achse von GdMnO₃ für unterschiedliche Magnetfelder $H||b$ sowie die Magnetostruktion $\Delta L_b(H)/L_b$. Die bereits angesprochene Anomalie der thermischen Ausdehnung $\alpha_b(T)$ bei $T_c \simeq 18$ K entwickelt sich wiederum erst beim Anlegen kleiner Magnetfelder. Für $H \gtrsim 1$ T schiebt die Anomalie mit zunehmendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen, ihre Größe bleibt hingegen unverändert. Dieses Verhalten von $\alpha_b(T)$ im Magnetfeld ist analog zu dem für $\alpha_a(T)$ und $\alpha_c(T)$ beobachteten Verhalten, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Im Gegensatz zu $\alpha_a(T)$ und $\alpha_c(T)$ entwickelt sich im Magnetfeld in $\alpha_b(T)$ noch eine weitere, ähnlich ausgeprägte Anomalie um 12 K. Basierend auf den Polarisationsdaten von Kimura *et al.* [7] kann diese Anomalie der ferroelektrischen Ordnung bei T_{FE} zugeschrieben werden. Zur Überprüfung wurde auch eine Messung von $\alpha_b(T)$ mit transversal angelegtem Magnetfeld $H = 4$ T $||c$ durchgeführt, das Ergebnis ist im Inset von Abbildung 4.16a¹¹. Wie erwartet, zeigt $\alpha_b(T)$ für $H||c$ keine Anomalie bei 12 K, da für diese Feldorientierung keine ferroelektrische Ordnung induziert wird. Messungen mit steigender und fallender Temperatur zeigen auch für den Übergang in die ferroelektrische Phase eine breite Hysterese und belegen damit, dass es sich auch hierbei auch um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt (vgl. Inset in Abb. 4.16(b)). Mit zunehmendem Magnetfeld oberhalb von 8 T wird die Anomalie bei T_{FE} wieder kleiner und verschwindet für $H \gtrsim 12$ T vollständig. Dieses Verschwinden tritt nur in FC-Messungen von

¹¹Es wurde auch versucht, eine Messung von $\alpha_b(T)$ mit $H||a$ durchzuführen. Beim Ausbau der Probe zeigte sich jedoch, dass sich die Probe im Magnetfeld gedreht hatte und somit keine definierte Feldorientierung vorlag. Für $H||c$ stimmt die Temperatur der im Transversalfeld gemessenen $\alpha_b(T)$ -Anomalie jedoch sehr gut mit der Temperatur der entsprechenden $\alpha_c(T)$ -Anomalie mit $H||c$ überein.

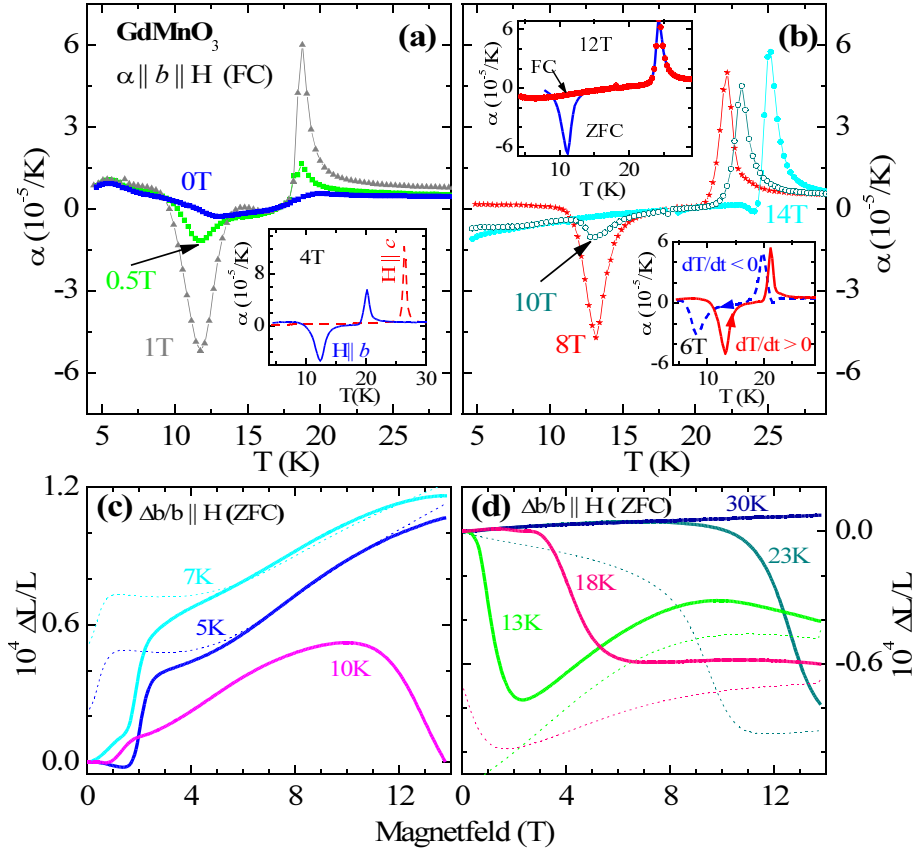


Abbildung 4.16.: *Field-cooled*-Messung von $\alpha_b(T)$ in Magnetfeldern bis 1 T (a) und zwischen 8 T und 14 T (b). Der Inset in (a) zeigt einen Vergleich von $\alpha_b(T)$ in einem Magnetfeld von 4 T, das parallel b (durchgezogene Linie) bzw. c (gestrichelte Linie) angelegt wurde. Der obere Inset von (b) zeigt eine *FC*-Messung (Symbole) und eine *ZFC*-Messung von $\alpha_b(T)$ für $H = 12$ T ($H \parallel b$; $dT/dt > 0$). Der untere Inset zeigt die Hysterese zwischen $\alpha_b(T)$ für $H = 6$ T, aufgenommen mit $dT/dt > 0$ (durchgezogene Linie) und $dT/dt < 0$ (gestrichelte Linie)[24].

$\alpha_b(T)$ auf und kann auf die breite Hysterese des ferroelektrischen Phasenübergangs zurückgeführt werden. Der obere Inset von Abbildung 4.16b zeigt den Vergleich einer *FC*- und einer *ZFC*-Messung von $\alpha_b(T)$ mit $H = 12$ T $\parallel b$. Im Gegensatz zur *FC*-Messung zeigt die *ZFC*-Kurve eine deutliche Anomalie bei T_{FE} . Ursache für diesen Unterschied zwischen *FC*- und *ZFC*-Kurve ist die Abnahme von $T_{\text{FE}}(H)$ mit steigendem Magnetfeld sowie die breite Hysterese dieses Übergangs. Wenn die untere Übergangstemperatur $T_{\text{FE}}(H)$ kleiner als die bei den Messungen er-

reichbare tiefste Temperatur von $\simeq 4.5$ K wird, kann die ferroelektrische Phase beim Abkühlen der Probe in Magnetfeldern $\gtrsim 12$ T nicht erreicht werden, was das Fehlen der Anomalie in der darauf folgenden $\alpha_b(T)$ -Messung mit steigender Temperatur erklärt. Die ferroelektrische Phase wird jedoch erreicht, wenn die Probe in einem kleineren Feld, beispielsweise 6 T (vgl. unteres Inset in Abb. 4.16b), abgekühlt wird oder wenn eine *ZFC*-Messung durchgeführt wird, bei der das Magnetfeld erst nach dem Abkühlen der Probe eingeschaltet wird. Auf Grund der breiten Hysterese bleibt die Probe dann beim Einschalten des Magnetfeldes in der ferroelektrischen Phase und die *ZFC* $\alpha_b(T)$ -Kurve zeigt eine Anomalie bei der oberen Übergangstemperatur $T_{\text{FE}}(H)$, wenn die Probe beim Aufheizen die ferroelektrische Phase verlässt. Die beiden unteren Diagramme (c) und (d) von Abbildung 4.16 zeigen die Magnetostriktion der *b*-Achse von GdMnO₃. In Übereinstimmung mit dem negativen Vorzeichen der $\alpha_b(T)$ -Anomalie beobachtet man auch bei der Magnetostriktion eine deutliche Verkürzung der *b*-Achse am feldinduzierten Übergang von der ICAFM- in die cAFM-Phase bei $T \gtrsim 13$ K. Bei niedrigeren Temperaturen treten ebenfalls ausgeprägte Anomalien in den $\Delta L_b(H)/L_b$ -Kurven auf, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, was einer deutlichen Ausdehnung der *b*-Achse entspricht. Dieser Vorzeichenwechsel folgt aus der Tatsache, dass unterhalb von etwa 10 K ein Magnetfeld-getriebener Übergang in die ferroelektrische Phase stattfindet, in der die *b*-Achse signifikant länger ist als die *b*-Achse in der cAFM-Phase und auch die *b*-Achse die man bei einer Tieftemperaturextrapolation für die ICAFM-Phase erwarten würde (vgl. Abb. 4.14). Das starke Abfallen von $\Delta L_b(H)/L_b$ bei 10 K für $H \gtrsim 10$ T muss dem Magnetfeld-induzierten Übergang von der ferroelektrischen in die cAFM-Phase zugeordnet werden. Die $\Delta L_b(H)/L_b$ -Anomalie fällt in der *H-T*-Ebene mit einer entsprechenden Anomalie der *ZFC* $\alpha_b(T)$ -Kurve bei T_{FE} zusammen und belegt damit das bereits erwähnte Absinken der $T_{\text{FE}}(H)$ -Phasengrenze hin zu tieferen Temperaturen in hohen Magnetfeldern.

4.4. Das *H-T*-Phasendiagramm von GdMnO₃

Aus den Messungen der thermischen Ausdehnung $\alpha_i(T)$ und der Magnetostriktion $\Delta L_i(H)/L_i$ an GdMnO₃ mit longitudinal angelegtem Magnetfeld $H \parallel i$ für alle drei kristallographischen Achsen *i* lassen sich sehr genau die Verläufe der einzelnen Phasengrenzen in der *H-T*-Ebene bestimmen. Basierend auf den vorgestellten Messergebnissen erhält man die in Abbildung 4.17 dargestellten Phasendiagramme, die Zuordnung der einzelnen Phasen folgt dem von Kimura *et al.* vorgeschlagenen Phasendiagramm.[7] Die dreieckigen Symbole markieren dabei die Lage der $\alpha(T)$ -Anomalien ($\blacktriangle \triangleq \frac{\partial T}{\partial t} > 0$ und $\nabla \triangleq \frac{\partial T}{\partial t} < 0$) und die viereckigen Symbole die Lage der Anomalien der Magnetostriktionsmessungen ($\blacksquare \triangleq \frac{\partial H}{\partial t} > 0$ und $\square \triangleq \frac{\partial H}{\partial t} < 0$). Für alle drei Feldrichtungen H_i ist bei $T = 42$ K ein Übergang zweiter Ordnung

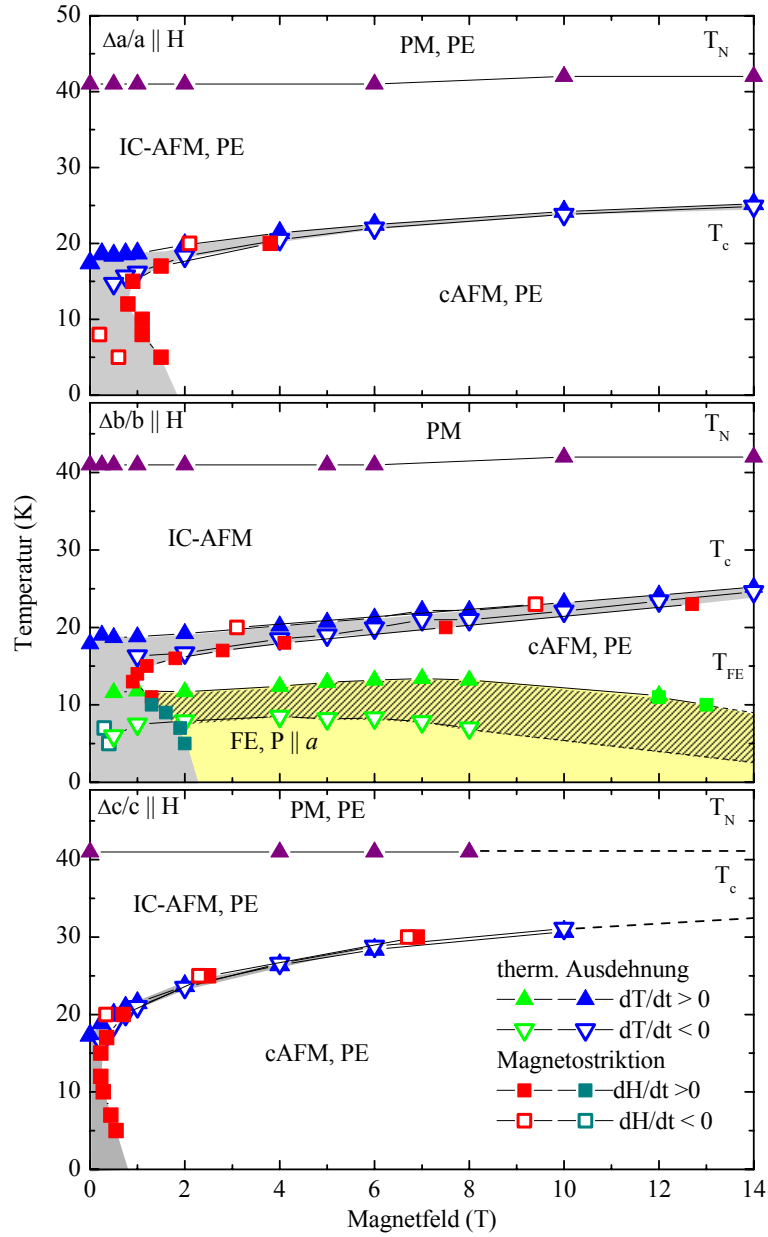


Abbildung 4.17.: H - T -Phasendiagramm von GdMnO_3 , basierend auf den Messungen von thermischer Ausdehnung (Dreiecke) und Magnetostriktion (Quadrate). Die Schraffuren markieren die hysteretischen Bereiche der einzelnen Übergänge[24].

von der paramagnetischen in die ICAFM-Phase zu beobachten, die Übergangstemperatur T_N zeigt nahezu keine Magnetfeldabhängigkeit. Bei endlichem Magnetfeld folgt mit weiter sinkender Temperatur bei T_c der Übergang in die cAFM-Phase. Dieser Übergang ist von erster Ordnung und weist eine deutliche Hysterese auf. Für $H||b$ tritt zusätzlich der Übergang in die ferroelektrische Phase auf, der ebenfalls von erster Ordnung ist und eine breite Hysterese aufweist. Für Magnetfelder ≥ 1 T stimmen diese Phasendiagramme mit denen von Kimura *et al.* überein.[7] Eine deutliche Abweichung tritt jedoch im Niedrigfeld-Tieftemperaturbereich auf. Die vorgestellten Messergebnisse belegen, dass die cAFM-Phase erst beim Anlegen eines Magnetfeldes stabilisiert wird. Die breite Hysterese des ICAFM-cAFM-Übergangs lässt den Schluss zu, dass im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich beide Phasen stabil sind. Eine solche Phasenkoexistenz kann in einfacher Weise erklären, warum die $\alpha_i(T)$ -Kurven im Nullfeld nur wenig ausgeprägte, breite anomale Merkmale um 18 K anstatt der deutlichen Anomalien, die den ICAFM-cAFM-Übergang in höheren Magnetfeldern markieren, aufweisen. Beim Abkühlen ohne angelegtes Magnetfeld wird also nur dieses Koexistenzgebiet erreicht, nicht aber die reine cAFM-Phase.

Scheinbar im Widerspruch dazu stehen die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Ergebnisse von Arima *et al.* bezüglich der Gittermodulation als Funktion der Temperatur in unterschiedlichen Magnetfeldern. Die mittels Röntgendiffraktion untersuchten Überstrukturreflexe der Gittermodulation verschwinden in einem angelegten Magnetfeld von 4 T beim Übergang in die cAFM-Phase bei etwa 23 K, was auf den Übergang in die cAFM-Phase zurückgeführt wird[83] und soweit auch im Einklang mit den gerade diskutierten Ergebnissen steht. Ohne angelegtes Magnetfeld verschwindet der Überstrukturreflex der Gittermodulation allerdings auch bei etwa 23 K, was von Arima *et al.* ebenfalls als Übergang in die cAFM-Phase interpretiert wird. Nach den vorliegenden Ergebnissen (vgl. Abb. 4.17) erreicht man beim Abkühlen im Nullfeld jedoch nicht die reine cAFM-Phase sondern lediglich ein Koexistenzgebiet von ICAFM- und cAFM-Phase. Allerdings ist zu erwarten, dass der Überstrukturreflexes der Gittermodulation auch beim Übergang in dieses Koexistenzgebiet verschwindet, da in diesem inhomogenen Gebiet ebenfalls keine langreichweitige Gittermodulation zu erwarten ist. Insofern ist das von Arima *et al.* beobachtete Verschwinden des Überstrukturreflexes durchaus vereinbar mit den hier vorgestellten Ergebnissen.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 erwähnt, existieren unterschiedliche Aussagen über die elektrische Polarisierung von GdMnO₃ im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich. Noda *et al.* beobachten schon im Nullfeld unterhalb von $\simeq 13$ K eine Polarisierung $P||a$. Diese wird beim Anlegen eines Magnetfeldes $H||a$ und $H||c$ unterdrückt, während ein Magnetfeld parallel zur b -Achse diese Polarisierung stabilisiert. Bei einer konstanten Temperatur von 5 K erfolgt diese Unterdrückung bei $H \gtrsim 2.8$ T $||a$ bzw. $H \gtrsim 0.5$ T $||c$ [94]. Diese beobachtete Unterdrückung der

Polarisation P_a für $H||a$ und c fällt mit dem Verlassen des Koexistenzgebiets im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich zusammen. Möglicherweise beruht daher die im Nullfeld beobachtete elektrische Polarisation auf der Brechung der räumlichen Inversionssymmetrie durch die Bildung von Phasengrenzen im Koexistenzgebiet und ist somit von der Magnetfeld-induzierten ferroelektrischen Ordnung zu unterscheiden.

Kimura *et al.* beobachten hingegen ohne angelegtes Magnetfeld nur eine sehr kleine Polarisation $P||a$, die etwa eine Größenordnung unter dem entsprechenden Wert für $H > 1$ T liegt[7]. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den in dieser Arbeit gezeigten Messungen der thermischen Ausdehnung $\alpha_i(T)$ ohne angelegtes Magnetfeld (vgl. Abschnitt 4.3.1), die keinen eindeutigen Übergang bei 13 K zeigen. Ein Übergang zu einer ferroelektrischen Ordnung sollte aber in jedem Fall in den $\alpha_i(T)$ -Kurven zu sehen sein, da der Übergang von einer paraelektrischen in eine ferroelektrische Phase immer mit strukturellen Änderungen einhergeht. Möglicherweise sind diese unterschiedlichen Ergebnisse für die elektrische Polarisation von GdMnO_3 im Nullfeld auf die in dieser Arbeit beschriebenen Hystereseeffekte zurückzuführen. Denkbar als Ursache für diese widersprüchlichen Ergebnisse ist natürlich auch eine leichte Variation im Sauerstoffgehalt bei verschiedenen Proben[95].

Es bleibt jedoch fest zu halten, dass anders als nach dem von Kimura *et al.* vorgeschlagenen H - T -Phasendiagramm für GdMnO_3 (vgl. Abb. 4.9) zu erwarten war, bereits die reine cAFM-Phase nur beim Abkühlen in einem endlichen Magnetfeld erreicht werden kann. Das H - T -Phasendiagramm für GdMnO_3 im Magnetfeld muss also um das Abknicken des unteren Arms der hysteretischen ICAFM-cAFM-Phasengrenze bei kleinen Magnetfeldern erweitert werden. Deutlich erkennbar ist zudem in den H - T -Phasendiagrammen für GdMnO_3 für die verschiedenen Magnetfeldorientierungen die bereits angesprochene Anisotropie der Feldabhängigkeit von Übergangstemperatur und -feld des ICAFM-cAFM-Übergangs (vgl. Abb. 4.17). Für $H||c$ findet der Übergang in die cAFM-Phase beim Hochfahren des Magnetfeldes bereits bei deutlich kleineren Magnetfeldern statt, als für die beiden anderen Feldorientierungen und auch das Verlassen der cAFM-Phase beim Aufheizen der Probe erfolgt erst bei deutlich höheren Temperaturen. Zudem fallen für $H||c$ auch die Hystereseeffekte deutlich geringer aus. Offenkundig stabilisiert also ein Magnetfeld $H||c$ die cAFM-Phase deutlich effektiver, als ein Magnetfeld entlang der a - oder b -Richtung.

Weiteren Aufschluss über die genauen Vorgänge in GdMnO_3 bei dem magnetischen und dem ferroelektrischen Phasenübergang gibt die im folgenden Abschnitt vorgenommene Analyse der strukturellen Aspekte dieser beiden Übergänge.

4.5. Strukturelle Aspekte der magnetischen und ferroelektrischen Ordnung

Nachdem das Entstehen der anisotropen antiferromagnetischen NNN-Kopplung und somit der Wettstreit zwischen dieser und der ferromagnetischen NN-Kopplung eng an die strukturellen Verzerrungen gekoppelt ist und die aus der Frustration der resultierende komplexe magnetische Ordnung im Verdacht steht, die treibende Kraft für die ferroelektrische Ordnung zu sein, sollten sich aus den Anomalien der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion bei den entsprechenden Übergängen weitere Informationen über den Zusammenhang zwischen magnetischer und ferroelektrischer Ordnung bzw. deren Kopplung an die Struktur gewinnen lassen.

Abbildung 4.18 (links) zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i(T)$ mit $i = a, b$ und c für die drei kristallographischen Achsen in einem Magnetfeld von $2 \text{ T} \parallel b$, was gerade die Magnetfeldorientierung ist, bei der die ferroelektrische Ordnung stabilisiert wird. Folglich weisen alle drei $\alpha_i(T)$ -Kurven auch zwei Anomalien auf, eine jeweils bei etwa $T_c \simeq 20 \text{ K}$ am Übergang von der ICAFM-zur cAFM-Phase und eine weitere bei etwa $T_{\text{FE}} \simeq 12 \text{ K}$, wenn der Übergang in die ferroelektrische Phase stattfindet. Zunächst fällt auf, dass die einzelnen $\alpha_i(T)$ -Kurven bei T_c und bei T_{FE} jeweils Anomalien mit genau entgegengesetztem

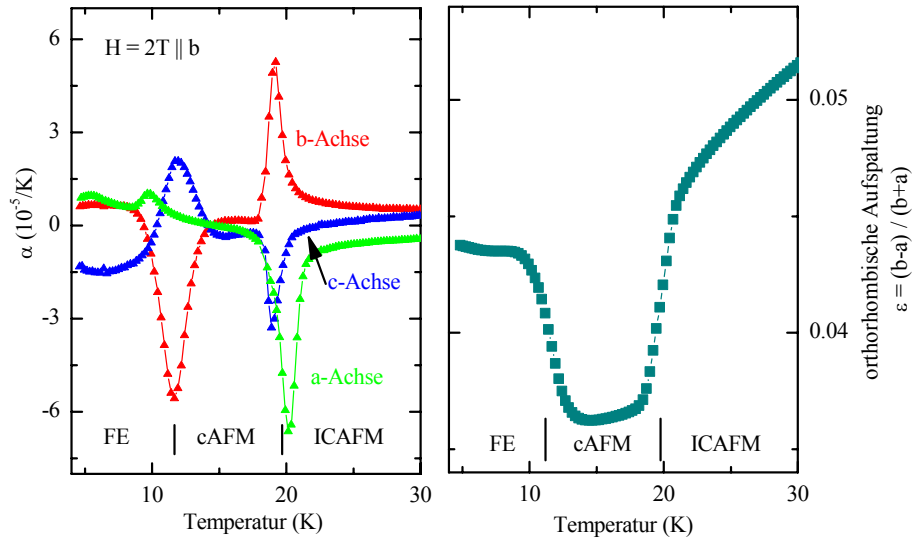


Abbildung 4.18.: Thermische Ausdehnung $\alpha_i(T)$ mit $i = a, b, c$ (links) und orthorhombische Aufspaltung $\varepsilon = (b - a)/(a + b)$ (rechts) von GdMnO₃ in einem Magnetfeld $H \parallel b = 2 \text{ T}$.

Vorzeichen aufweisen. Während sich die a - und die c -Achse beim Übergang von der ICAF_M- in die cAF_M-Phase, also beim Abkühlen, deutlich ausdehnen und sich beim Übergang in die ferroelektrische Phase wieder zusammen ziehen, zeigt die b -Achse ein genau gegensätzliches Verhalten. Es fällt weiterhin auf, dass die $\alpha_a(T)$ -Anomalie der a -Achse bei T_{FE} deutlich kleiner als bei T_c ausfällt, während für die beiden anderen Achsen die Anomalien bei T_{FE} und T_c jeweils eine vergleichbare Größe aufweisen. Dazu muss erwähnt werden, dass sich die Messung der thermischen Ausdehnung der a -Achse in einem transversal anliegenden Magnetfeld $H||b$ als ziemlich schwierig herausgestellt hat, da die Probe auf Grund der aus der Verkantung der Momente in c -Richtung resultierenden Magnetisierung im transversal anliegenden Feld ein starkes Drehmoment erfährt, welches die Probe bei den ersten Messungen stets von der Feldorientierung $H||b$ zur Feldorientierung $H||c$ gedreht hat. Erst durch Fixierung der Probe im Dilatometer war es möglich, überhaupt eine Messung mit $H||b$ durchzuführen. Um ein Zerbrechen der Probe auf Grund des Drehmoments jedoch zu verhindern, wurde nur mit einem verhältnismäßig kleinen Feld von 2 T gemessen¹². Wie aus dem H - T -Phasendiagramm von GdMnO₃ für $H||b$ (vgl. Abb. 4.17) zu entnehmen ist, sinkt T_{FE} zu kleinen Magnetfeldern hin deutlich ab. Vor diesem Hintergrund ist es durchaus denkbar, dass es bei der $\alpha_a(T)$ -Messung mit $H||b$ trotz Fixierung zu einer gewissen Drehung der Probe gekommen ist, die dazu geführt hat, dass die effektive Feldkomponente in b -Richtung kleiner als 2 T war, so dass T_{FE} bei tieferen Temperaturen lag. Dies hätte zur Folge, dass bei dem der $\alpha_a(T)$ -Messung vorausgehenden Abkühlen der Probe der Übergang in die ferroelektrische Phase nicht vollständig durchlaufen wird, was dann die reduzierte Größe der $\alpha_a(T)$ -Anomalie erklären kann. Tatsächlich deutet die $\alpha_a(T)$ -Messung mit fallender Temperatur $dT/dt < 0$ auf einen bei der Starttemperatur dieser Messungen von $T = 4.2$ K noch unvollständigen Übergang in die ferroelektrische Phase hin. Auf die Gültigkeit der in diesem Abschnitt zu treffenden Feststellungen hat die reduzierte Größe der Anomalie jedoch keinen Einfluss, da lediglich das Vorzeichen bzw. die Tendenz der orthorhombischen Aufspaltung diskutiert wird, die durch die reduzierte Größe der $\alpha_a(T)$ -Anomalie sogar noch unterschätzt wird.

Das jeweils gegensätzliche Vorzeichen der $\alpha_i(T)$ -Anomalien beim Übergang in die cAF_M-Phase und in die ferroelektrische Phase belegt, dass gegensätzliche strukturelle Änderungen bei diesen beiden Übergängen auftreten. Abbildung 4.18 (rechts) zeigt die aus den $\alpha_i(T)$ -Messungen mit $H||b$ resultierende orthorhombische Aufspaltung $\varepsilon = \frac{b-a}{a+b}$. Deutlich zu erkennen ist eine sprunghafte Abnahme von ε beim Übergang in die cAF_M-Phase, die wiederum beim Übergang in die ferroelektrische Phase durch einen deutlichen Anstieg der orthorhombischen Aufspaltung ε

¹²Tatsächlich sind bereits mehrere TbMnO₃-Proben bei Messungen in starken Magnetfeldern zerbrochen.

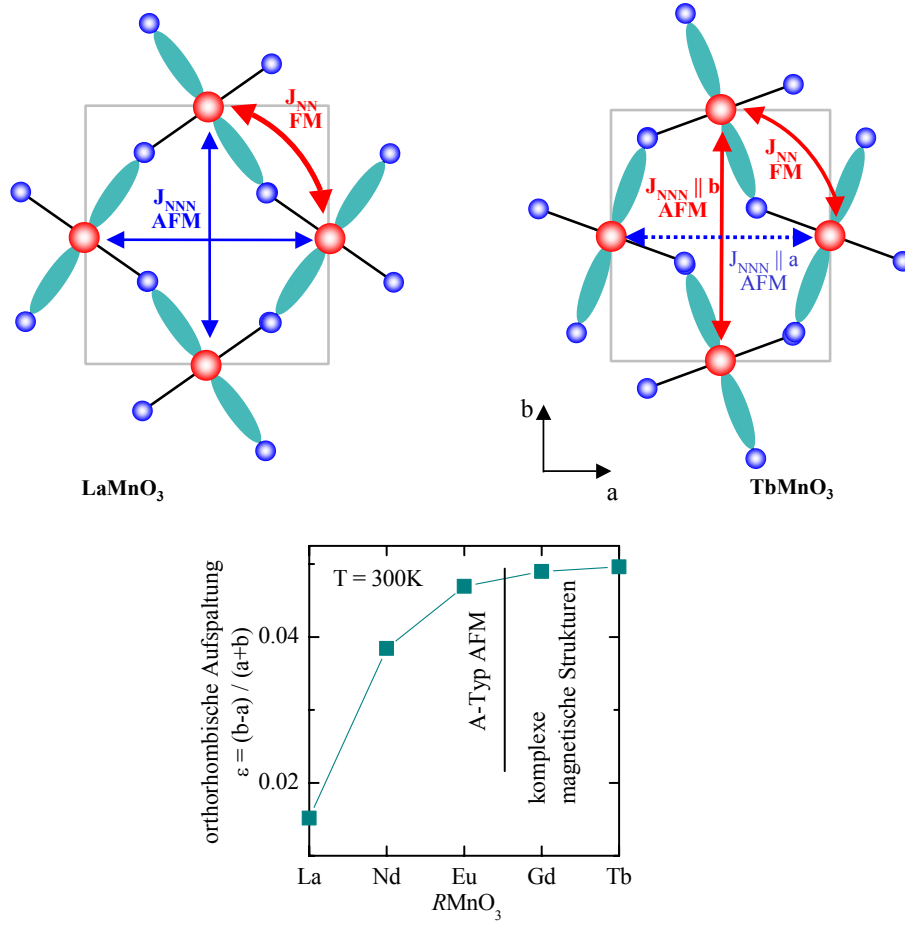


Abbildung 4.19.: Oben: Konkurrenz innerhalb der ab -Ebene zwischen der ferromagnetischen NN-Kopplung J_{NN}^{FM} und der antiferromagnetischen NNN-Kopplung $J_{NNN||b}^{AFM}$. Während in LaMnO_3 (links) die ferromagnetische NN-Kopplung dominiert, führt die Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen u.a. zu einer Rotation der MnO_4 -Plaketten, die in TbMnO_3 (rechts) zu einer Anisotropie der antiferromagnetischen NNN-Kopplung innerhalb der ab -Ebene führt, es wird $J_{NNN||b}^{AFM} > J_{NNN||a}^{AFM}$. In Folge dessen kommt es zu einer Konkurrenz zwischen der durch die strukturellen Verzerrungen geschwächten ferromagnetischen NN-Kopplung J_{NN}^{FM} und der stärker werdenden antiferromagnetischen NNN-Kopplung $J_{NNN||b}^{AFM}$ entlang der b -Achse. Unten: Entwicklung der orthorhombischen Aufspaltung in RMnO_3 bei Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen. Die Daten stammen aus [96–98].

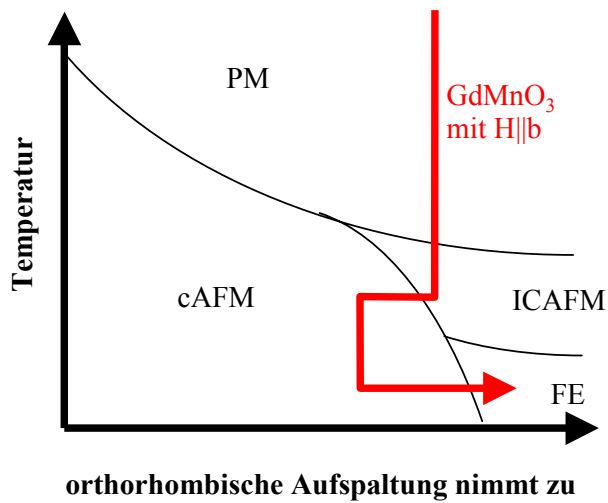


Abbildung 4.20.: Schematische Darstellung des Phasendiagramms von $RMnO_3$ als Funktion der orthorhombischen Aufspaltung. Eingezeichnet ist der Weg von $GdMnO_3$ beim Abkühlen mit $H||b$. Während der Übergang in die cAFM-Phase eine deutliche Abnahme der orthorhombischen Aufspaltung impliziert, nimmt diese beim Übergang in die ferroelektrische Phase wieder zu.

kompensiert wird. Die, verglichen mit der cAFM-Phase, deutlich größere orthorhombische Aufspaltung in der inkomensurablen ICAFM-Phase von $GdMnO_3$ spiegelt das Verhalten wider, das man auch als Funktion des Ionenradius bei der Substitution von La durch andere Seltenerd-Ionen vorfindet. Abbildung 4.19 zeigt die Entwicklung der orthorhombischen Aufspaltung in $RMnO_3$ für einen von La zu Tb abnehmenden Ionenradius auf dem R -Platz und ruft noch einmal das bereits in Abschnitt 4.2.2 vorgestellte Bild zur Konkurrenz zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung in der ab -Ebene in Erinnerung. Deutlich zu erkennen ist der Trend von einer kleinen orthorhombischen Aufspaltung ε in $LaMnO_3$, wo bei tiefen Temperaturen eine kommensurable A-Typ AFM-Ordnung auftritt, zu einer deutlich größeren orthorhombischen Aufspaltung ε in $TbMnO_3$, das eine inkomensurable magnetische Ordnung mit einer Modulation der Mn-Momente entlang der b -Richtung aufweist. Wie in Abb. 4.19 zu erkennen ist, koppelt die orthorhombische Aufspaltung direkt an die Rotation der MnO_4 -Plaketten, da diese auf Grund der orbitalen Ordnung eine lange und eine kurze Achse aufweisen. Vor dem Hintergrund des in Abschnitt 4.2.2 diskutierten Zusammenhangs zwischen der $GdFeO_3$ -artigen Verzerrung, der Frustration der magnetischen Ordnung und der, unter Umständen auch inkomensurablen, Modulation der magnetischen Ordnung entlang der b -Achse, lässt sich hier als Leitlinie ablesen, dass *die orthorhombische Aufspaltung ε eine entlang der b -Achse modulierte magnetische Struktur stabilisiert*. $GdMnO_3$ sitzt nun offenbar genau an der Grenze zwischen der A-Typ AFM-Ordnung und den komplexeren magnetischen Strukturen. Beim Abkühlen wird zunächst ein Übergang von der paramagnetischen in die lang-

reichweitige, inkommensurable magnetische Ordnung der ICAFM-Phase beobachtet, aus der sich ohne Magnetfeld auch bei tiefen Temperaturen nicht die reine A-Typ AFM-Ordnung entwickeln kann. Ein Magnetfeld treibt GdMnO_3 jedoch bei hinreichend tiefen Temperaturen aus der ICAFM-Phase in die A-Typ AFM-Ordnung, was folgerichtig mit einer Abnahme der orthorhombischen Aufspaltung einhergeht. Für ein Magnetfeld $H||b$ kommt es nun jedoch bei noch tieferen Temperaturen wieder zu einem deutlichen Anstieg der orthorhombischen Aufspaltung und es wird gleichzeitig das Auftreten einer ferroelektrischen Ordnung beobachtet. Abbildung 4.20 zeichnet diesen Weg von GdMnO_3 durch das Phasendiagramm der Seltenerd-Manganate als Funktion der orthorhombischen Aufspaltung schematisch nach. Nach dem oben formulierten Leitsatz liegt es nahe, diese beiden Beobachtungen auf den Übergang von der A-Typ AFM-Ordnung zu einer komplexen magnetischen Ordnung zurückzuführen, die dann für die ferroelektrische Ordnung verantwortlich ist. Es sei an dieser Stelle an die in Abschnitt 4.2.3 gemachten Feststellungen erinnert, dass die ferroelektrische Phase in GdMnO_3 in Bezug auf die Orientierung $P||a$ der elektrischen Polarisierung und die von Arima *et al.* beobachtete Modulation der magnetischen Ordnung entlang der b -Achse ($q_{\text{mag}} = 1/4$) deutliche Parallelen zu jener ferroelektrischen Phase aufweist, die in TbMnO_3 in hohen Magnetfeldern jenseits des Polarisationsflops beobachtet wird.

Warum wird nun aber für $H||b$ die Stabilisierung einer ferroelektrischen Phase beobachtet? Und warum *nur* für $H||b$? Zunächst muss betont werden, dass ohne genaue Kenntnis der magnetischen Struktur natürlich keine abschließende Beantwortung möglich ist. Sehr wohl möglich ist jedoch die Entwicklung eines Szenarios, das mit den vorliegenden Ergebnissen konsistent ist und die Richtung für nachfolgende Untersuchungen an GdMnO_3 vorgeben kann. Ausgehend von der wahrscheinlichsten magnetischen Struktur in der cAFM-Phase, der A-Typ AFM-Ordnung mit einer Ausrichtung der Mn-Momente in etwa entlang der b -Richtung und einer Verkantung in c -Richtung erwartet man, dass es für $H||c$ lediglich zu einer stärkeren Verkantung der Momente in c -Richtung kommt und die cAFM-Phase somit stabilisiert wird, was man ja auch tatsächlich im H - T -Phasendiagramm von GdMnO_3 beobachten kann (vgl. Abb. 4.17). Für $H||a$ ändert sich diese Situation nur wenig, allerdings bewirkt das Magnetfeld, dass die in c -Richtung verkanteten Momente zusätzlich auch noch in der a -Richtung verkanten, was zu einem magnetischen Moment der Probe führt, das in eine Richtung zwischen a - und c -Achse zeigt und für das bereits erwähnte Drehmoment verantwortlich ist, welches bei Messungen mit $H||a$ zu einem Drehen der Probe in Richtung $H||c$ führt.

Für $H||b$ hingegen würde man erwarten, dass es zu einem *spin flop*-Übergang kommt, wie er bei einfachen antiferromagnetischen Strukturen beobachtet wird. Die Hälfte aller Momente steht bei dieser Konfiguration fast antiparallel zum Magnetfeld, was dazu führen kann, dass alle Momente aus der Orientierung entlang der b -Achse in eine Richtung senkrecht zur b -Achse kippen und in Richtung des

Feldes verkanten. Ob dies auch in GdMnO_3 passiert, ist noch unklar. Nach den vorliegenden Ergebnisse scheint es für GdMnO_3 auch noch eine zweite Möglichkeit der Reaktion auf ein Magnetfeld $H||b$ zu geben. Die erneute Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung deutet, in Einklang mit den Ergebnissen von Arima *et al.*, darauf hin, dass mit Eintritt in die ferroelektrische Phase die Modulation der magnetischen Struktur, die in der cAFM-Phase verschwunden ist, wieder zurückkommt. Nach der in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Theorie von Mostovoy für das Auftreten von Ferroelektrizität in einer spiralförmigen Spinstruktur, würde eine Rotation der magnetischen Momente in der ab -Ebene, also $\mathbf{e}_3||c$, mit einer Modulation $\mathbf{Q}||b$ eine elektrischen Polarisation $P||a$ erlauben [10], was genau der Orientierung der ferroelektrischen Polarisation von GdMnO_3 entspricht. In Abbildung 4.16a ist zu erkennen, dass die Größe der $\alpha_b(T)$ -Anomalien bei T_{FE} und T_c simultan zwischen 0 und 1 T anwächst. Diese Korrelation deutet darauf hin, dass der Übergang in die cAFM-Phase eine Vorbedingung für das Einsetzen der ferroelektrischen Ordnung ist. Ein mögliches Szenario für die Magnetfeld-getriebene Ferroelektrizität in GdMnO_3 könnte demnach also auf einer aus dem *spin flop* der Mn-Momente für $H||b$ resultierenden nicht-kollinearen spiralförmigen Ordnung mit einer Modulation parallel zur b -Achse resultieren. Dies erklärt auch, warum nur für $H||b$ eine ferroelektrische Ordnung stabilisiert wird, denn nur bei dieser Orientierung des Magnetfeldes kommt es zu einem *spin flop*-Übergang.

Als weiteres Indiz für die enge Verknüpfung zwischen der komplexen nicht-kollinearen magnetischen Ordnung und der Ferroelektrizität in GdMnO_3 kann das deutliche Absinken der ferroelektrischen Phasengrenze $T_{\text{FE}}(H)$ für hohe Magnetfelder zu tieferen Temperaturen hin gewertet werden, das in Abb. 4.17 zu beobachten ist. Es erscheint plausibel, dass für starke Magnetfelder eine ferromagnetische Ausrichtung der Momente innerhalb der ab -Ebene günstiger wird. Dies begünstigt die cAFM-Phase gegenüber der aus der Frustration zwischen anisotroper antiferromagnetischer NNN-Kopplung und ferromagnetischer NN-Kopplung resultierenden modulierten magnetischen Struktur, so dass es für hinreichend große Feldstärken zu einer mit dem Magnetfeld zunehmenden Destabilisierung der ferroelektrischen Ordnung kommt.

4.6. Uniaxiale Druckabhängigkeiten

Die ausgeprägten $\alpha_i(T)$ -Anomalien belegen eine starke Kopplung aller drei Phasenübergänge bei T_N , T_c und T_{FE} ans Gitter. Das Vorzeichen einer Anomalie der linearen thermischen Ausdehnung an einem Phasenübergang gibt Aufschluss über die uniaxiale Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur (vgl. Abschnitt 2.4.1). Einen Überblick über die Vorzeichen der $\alpha_i(T)$ -Anomalien bei den entsprechenden Übergängen und der daraus abgeleiteten uniaxialen Druckabhängigkeiten der

4. Untersuchungen an dem Multiferroikum GdMnO₃

	a	b	c
T_N	$\Delta\alpha_a < 0 \rightarrow \frac{\partial T_N}{\partial p_a} < 0$	$\Delta\alpha_b > 0 \rightarrow \frac{\partial T_N}{\partial p_b} > 0$	$\Delta\alpha_c > 0 \rightarrow \frac{\partial T_N}{\partial p_c} > 0$
T_c	$\Delta\alpha_a < 0 \rightarrow \frac{\partial T_c}{\partial p_a} < 0$	$\Delta\alpha_b > 0 \rightarrow \frac{\partial T_c}{\partial p_b} > 0$	$\Delta\alpha_c < 0 \rightarrow \frac{\partial T_c}{\partial p_c} < 0$
T_{FE}	$\Delta\alpha_a > 0 \rightarrow \frac{\partial T_{FE}}{\partial p_a} > 0$	$\Delta\alpha_b < 0 \rightarrow \frac{\partial T_{FE}}{\partial p_b} < 0$	$\Delta\alpha_c > 0 \rightarrow \frac{\partial T_{FE}}{\partial p_c} > 0$

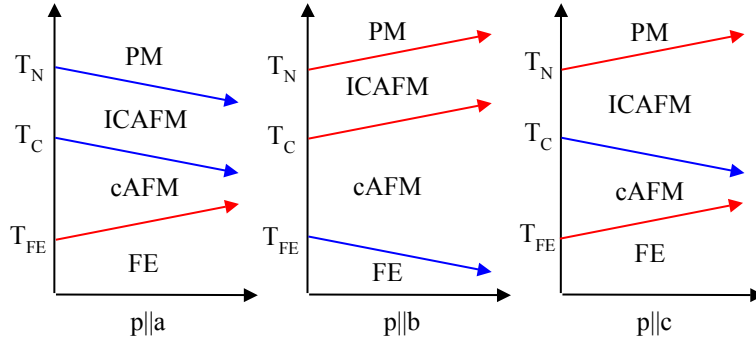
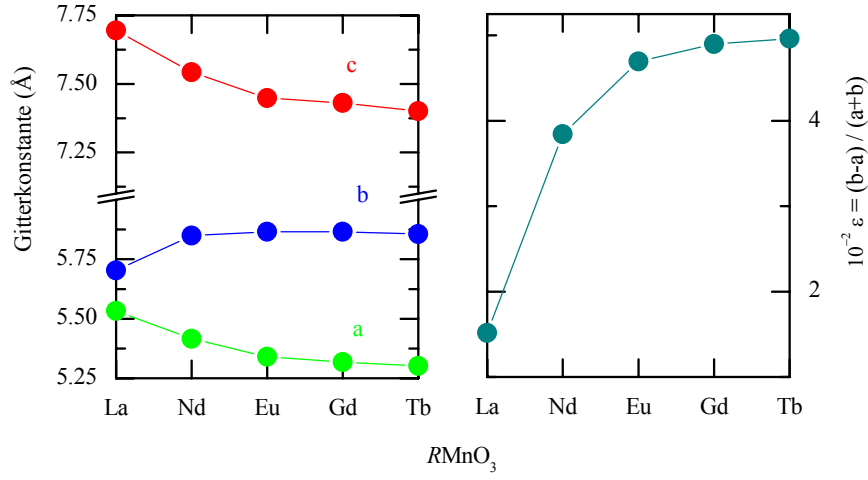


Abbildung 4.21.: Vorzeichen der $\alpha_i(T)$ -Anomalien der drei kristallographischen Achsen i und die daraus abgeleiteten uniaxialen Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen.

Übergangstemperaturen gibt Abbildung 4.21.

Beginnen möchte ich bei der Diskussion der uniaxialen Druckabhängigkeiten mit der Übergangstemperatur T_N , bei welcher der Übergang aus der paramagnetischen in die langreichweitig inkommensurabel geordnete ICAFM-Phase stattfindet. Aus Abb. 4.21 ist zu entnehmen, dass T_N unter uniaxialen Druck auf die c -Achse ansteigt, was einer Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung entspricht. Für die uniaxialen Druckabhängigkeiten innerhalb der ab -Ebene beobachtet man hingegen unterschiedliche Vorzeichen. Druck auf die a -Achse führt zu einem Absinken von T_N , während Druck auf die b -Achse einen Anstieg von T_N zur Folge hat. Diese uniaxialen Druckabhängigkeiten in der ab -Ebene spiegeln die Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung mit abnehmender orthorhombischer Aufspaltung wieder. Für $p||a$ wird die orthorhombische Aufspaltung größer und T_N wird kleiner während für $p||b$ das Gegenteil passiert, die orthorhombische Aufspaltung wird kleiner und T_N größer. Die gleichen uniaxialen Druckabhängigkeiten werden auch für NdMnO₃ beobachtet[91]. Die Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung für $p||c$ kann mit einer Verringerung des Ebenenabstands und damit einer Stärkung der Zwischenebenenkopplung entlang der c -Richtung erklärt werden. Die Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung bei Zunahme der orthorhombischen Verzerrung hingegen kann nach Abschnitt 4.2.2 auf die Konkurrenz



	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
LaMnO ₃ [96]	5.5328(4)	5.7031(4)	7.6953(6)
NdMnO ₃ [97]	5.416(2)	5.849(1)	7.543(2)
EuMnO ₃ [97]	5.340(2)	5.866(1)	7.448(2)
GdMnO ₃ [97]	5.318(1)	5.866(1)	7.431(1)
TbMnO ₃ [98]	5.3019(1)	5.8557(1)	7.4009(1)

Abbildung 4.22.: Gitterkonstanten und orthorhombische Aufspaltung von $RMnO_3$ mit $R=La, Nd, Eu, Gd$ und Tb in $Pbnm$ -Aufstellung.

zwischen der ferromagnetischen NN-Kopplung J_{NN}^{FM} und der anisotropen antiferromagnetischen NNN-Kopplung $J_{NNN||b}^{AFM}$ entlang der b -Achse zurückgeführt werden. Wie bereits erläutert, ist die orthorhombische Aufspaltung eine Folge der Drehung der MnO_4 -Plaketten in der ab -Ebene, die wiederum zu einer Schwächung der ferromagnetischen NN-Kopplung und einer Anisotropie der antiferromagnetischen NNN-Kopplung führt. Eine Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung verstärkt diese Konkurrenz und führt zur Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung, während eine Reduktion der orthorhombischen Aufspaltung die ferromagnetische NN-Kopplung gegenüber der anisotropen antiferromagnetischen NNN-Kopplung stärkt und so die langreichweitige Ordnung stabilisiert. Die $GdFeO_3$ -Verzerrung bewirkt beides, eine Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung und eine Verkürzung der c -Achse. Ausgehend von dem weniger verzerrten $LaMnO_3$ beobachtet man zunächst eine Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung mit zunehmender $GdFeO_3$ -Verzerrung[62]. Der Effekt der Destabilisierung durch die Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung ist demnach stärker, als die stabili-

sierende Wirkung der kürzeren c -Achse. Etwa ab EuMnO₃ stagniert das Absinken von T_N jedoch nahezu bei weiter zunehmender GdFeO₃-Verzerrung und es treten zwei magnetische Phasenübergänge auf. Es scheint, dass in der stärker verzerrten Struktur die Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung aufgrund der zunehmenden orthorhombischen Verzerrung durch die stabilisierende Wirkung der kürzeren c -Achse überkompensiert wird.

Für den zweiten magnetischen Übergang bei T_c von der inkomensurabel modulierten Ordnung in die cAFM-Phase beobachtet man innerhalb der ab -Ebene die gleichen uniaxialen Druckabhängigkeiten wie für T_N . Die Stabilisierung der cAFM-Phase mit abnehmender orthorhombischer Verzerrung kann analog zur gerade diskutierten Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung erklärt werden. Ein Unterschied der uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_N und T_c tritt jedoch für $p \parallel c$ auf. Während T_N unter Druck auf die c -Achse ansteigt, wird die cAFM-Phase unterhalb von T_c unter Druck auf die c -Achse destabilisiert, d.h. T_c sinkt. Um dies zu verstehen, muss man einen Blick auf die Kopplung zwischen der GdFeO₃-Verzerrung und der orthorhombischen Aufspaltung werfen. Aus Abb. 4.22 ist zu entnehmen, dass die zunehmende GdFeO₃-Verzerrung der Struktur von $RMnO_3$ für $R = \text{La} \rightarrow \text{Tb}$ zu einer Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung bei gleichzeitiger Verkürzung der c -Achse führt. Offenbar koppelt die GdFeO₃-Verzerrung die kürzer werdende c -Achse mit einer zunehmenden orthorhombischen Aufspaltung. Demnach gilt bei zunehmender GdFeO₃-Verzerrung

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} < 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} > 0 \text{ und } \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} < 0. \quad (4.12)$$

Übersetzt man die durch die GdFeO₃-Verzerrung vermittelte Abhängigkeit der orthorhombischen Aufspaltung von den Gitterkonstanten in Druckabhängigkeiten, so ergibt sich

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_a} > 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_b} < 0 \text{ und } \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_c} > 0. \quad (4.13)$$

Damit weisen diese uniaxialen Druckabhängigkeiten der orthorhombischen Aufspaltung genau das umgekehrte Vorzeichen wie die entsprechenden uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_c auf, d.h. wenn die orthorhombische Aufspaltung zunimmt, wird T_c kleiner und umgekehrt. Aus dieser Korrelation lässt sich ableiten, dass T_c mit zunehmender orthorhombischer Aufspaltung abnimmt, also $\frac{\partial T_c}{\partial \varepsilon} < 0$. Dies bedeutet, dass die Umordnung von der inkomensurabel modulierten ICAFM-Phase hin zu der cAFM-Phase bei um so tieferen Temperaturen auftritt, je größer die orthorhombische Aufspaltung und damit die Konkurrenz zwischen der ferromagnetischen NN-Kopplung und der anisotropen antiferromagnetischen NNN-Kopplung entlang der b -Achse ist. Für TbMnO₃, wo die GdFeO₃-Verzerrung noch stärker ist, wird schließlich kein Auftreten der cAFM-Phase mehr beobachtet.

Wie bereits in Abschnitt 4.5 dargestellt, treten beim Übergang in die cAFM-Phase bei T_c und in die ferroelektrische Phase bei T_{FE} genau gegensätzliche strukturelle Änderungen auf. Während bei T_c die orthorhombische Aufspaltung drastisch abnimmt, wird bei T_{FE} wieder eine deutliche Zunahme beobachtet. Daraus folgt direkt, dass sich die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_{FE} ebenfalls genau umgekehrt zu denen von T_c verhalten (vgl. Abb. 4.21). Druck auf die b -Achse reduziert die orthorhombische Aufspaltung und treibt das System zurück in Richtung von LaMnO_3 , die ferromagnetische NN-Kopplung wird gestärkt und die komplexe magnetische Ordnung der ferroelektrischen Phase destabilisiert, also $\frac{\partial T_{FE}}{\partial p_b} < 0$. Für Druck auf a - und c -Achse werden die strukturellen Verzerrungen verstärkt und das System wird in Richtung TbMnO_3 getrieben, die Frustration der magnetischen Ordnung in der ab -Ebene wird begünstigt und die komplexe magnetische Ordnung der ferroelektrischen Phase stabilisiert, also $\frac{\partial T_{FE}}{\partial p_a} > 0$ und $\frac{\partial T_{FE}}{\partial p_c} > 0$.

Mit Ausnahme der uniaxialen Druckabhängigkeit von T_N für $p||c$ können somit alle anderen uniaxialen Druckabhängigkeiten auf entsprechende Änderungen der orthorhombischen Verzerrung und damit den Einfluss der Struktur auf den Wettstreit zwischen ferromagnetischer NN-Kopplung und anisotroper antiferromagnetischer NNN-Kopplung zurückgeführt werden.

4.7. Resümee

Die Untersuchungen an multiferroischem GdMnO_3 zeigen eine starke Kopplung aller drei Phasenübergänge bei T_N , T_c und T_{FE} ans Gitter. Die thermische Ausdehnung $\alpha_i(T)$ zeigt im Nullfeld eine Reihe von Anomalien. Beim Anlegen eines Magnetfeldes entwickeln sich bei T_c und T_{FE} sehr starke Anomalien, deren Größe die Anomalien im Nullfeld um eine Größenordnung übertreffen. Während der Übergang von der paramagnetischen in die inkommensurabel geordnete Phase von 2. Ordnung ist, sind die Übergänge bei T_c und T_{FE} von 1. Ordnung. Beide weisen eine ausgeprägte Hysterese auf. Die Magnetostriktion zeigt für $T < T_c$ ebenfalls deutliche Anomalien und ein ausgeprägt hysteretisches Verhalten. Aus diesen Messungen wurde ein modifiziertes Phasendiagramm abgeleitet, das gegenüber dem von Kimura vorgeschlagenen Phasendiagramm um das Abbiegen des unteren Arms des ICAFM-cAFM-Übergangs bei kleinen Magnetfeldern sowie einem daraus resultierenden Koexistenzgebiet von ICAFM- und cAFM-Phase im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich erweitert wurde (vgl. dazu Abb. 4.9 und Abb. 4.17). Dieses Resultat ist für zukünftige Untersuchungen an GdMnO_3 von entscheidender Bedeutung, da wegen der ausgeprägten Hysterese-Effekte im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich die reine cAFM-Phase sowie die ferroelektrische Phase nur beim Abkühlen in einem endlichen Magnetfeld erreicht werden kann. Das simultane Anwachsen der Anomalien bei T_c und T_{FE} beim Anlegen

eines Magnetfeldes deutet darauf hin, dass die Stabilisierung der cAFM-Phase eine Vorbedingung für das Einsetzen der ferroelektrischen Ordnung ist. In hohen Magnetfeldern wird die ferroelektrische Ordnung wiederum destabilisiert. Als Ursache kommt die Unterdrückung der komplexen magnetischen Ordnung durch starke Magnetfelder in Frage, da die Momente zunehmend parallel ausgerichtet werden.

Die Analyse der strukturellen Änderungen bei den magnetischen und ferroelektrischen Übergängen bei T_c und T_{FE} belegt eine enge Kopplung zwischen der GdFeO₃-Verzerrung und der magnetischen Ordnung. In der ab -Ebene liegen zwei konkurrierende magnetische Kopplungen vor, eine ferromagnetische NN-Kopplung J_{NN}^{FM} und eine anisotrope, antiferromagnetische NNN-Kopplung $J_{NNN||b}^{AFM} > J_{NNN||a}^{AFM}$. Der Übergang in die cAFM-Phase mit sinkender Temperatur geht einher mit einer sprunghaften Abnahme der orthorhombischen Aufspaltung, was für eine Stärkung von J_{NN}^{FM} gegenüber $J_{NNN||b}^{AFM}$ in der cAFM-Phase spricht. Beim Übergang in die ferroelektrische Phase beobachtet man wiederum eine deutliche Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung. In der derart verzerrten Struktur wird auf Grund der Konkurrenz zwischen J_{NN}^{FM} und $J_{NNN||b}^{AFM}$ eine komplexe magnetische Struktur mit einer Modulation entlang der b -Richtung erwartet, aus der die beobachtete ferroelektrische Ordnung resultiert.

Die aus den Anomalien der linearen thermischen Ausdehnung abgeleiteten uniaxialen Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen T_c der cAFM-Phase und T_{FE} der ferroelektrischen Phase belegen eine Destabilisierung der cAFM-Phase sowie eine Stabilisierung der ferroelektrischen Ordnung bei Verstärkung der GdFeO₃-artigen Verzerrung. Das Absinken der Umordnungstemperatur T_c zwischen der ICAFM- und der cAFM-Phase mit zunehmender GdFeO₃-Verzerrung ist konsistent damit, dass im benachbarten TbMnO₃, wo die Verzerrung noch einmal stärker ist, eine Umordnung in die cAFM-Phase nicht mehr beobachtet wird. Die Struktur von GdMnO₃ sitzt demnach gerade an der Grenze zwischen jener, in der die A-Typ AFM-Ordnung von LaMnO₃ stabil ist, und jener, in der die komplexen magnetischen Ordnungsstrukturen von TbMnO₃ auftreten. Mit Ausnahme der uniaxialen Druckabhängigkeit von T_N für $p||c$ können alle anderen uniaxialen Druckabhängigkeiten auf entsprechende Änderungen der GdFeO₃-Verzerrung und damit den Einfluss der Struktur auf den Wettstreit zwischen ferromagnetischer NN-Kopplung und anisotroper antiferromagnetischer NNN-Kopplung zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang wäre für T_N ein Absinken unter Druck auf die c -Achse zu erwarten. Die uniaxiale Druckabhängigkeit von T_N signalisiert jedoch eine Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung unter Druck auf die c -Achse. Erklärt werden kann diese Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung mit der Stärkung der Kopplung zwischen den Ebenen bei Verringerung des Ebenenabstands. Die GdFeO₃-Verzerrung bewirkt beides, eine Zunahme der orthorhombi-

schen Aufspaltung und eine Verkürzung der c -Achse. Ausgehend von dem weniger verzerrten LaMnO_3 beobachtet man zunächst eine Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung mit zunehmender GdFeO_3 -Verzerrung. Der Effekt der Destabilisierung durch die Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung ist demnach stärker, als die stabilisierende Wirkung der kürzeren c -Achse. Etwa ab EuMnO_3 stagniert das Absinken von T_N jedoch bei weiter zunehmender GdFeO_3 -Verzerrung nahezu und es treten zwei magnetische Phasenübergänge auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der weiteren Zunahme der GdFeO_3 -Verzerrung für $R = \text{Eu}, \dots, \text{Dy}$ die Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung auf Grund der zunehmenden orthorhombischen Verzerrung durch die stabilisierende Wirkung der kürzeren c -Achse überkompensiert wird.

5. Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

Die Entdeckung der unkonventionellen Supraleitung in Sr_2RuO_4 unterhalb von $T_c \simeq 1.5$ K durch Y. Maeno *et al.* im Jahre 1994 markiert den Ausgangspunkt intensiver Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Ruthenate[12]. Inzwischen hat sich jedoch gezeigt, dass die Ruthenate neben der unkonventionellen Supraleitung mit einem bislang unverstandenen Kopplungsmechanismus¹ in der supraleitenden Phase von Sr_2RuO_4 eine ganze Reihe weiterer interessanter physikalischer Phänomene aufweisen. Im Gegensatz zu den Ionen der 3d-Übergangsmetalle besitzen die Ionen der 4d-Übergangsmetalle, zu denen auch das Ruthenium gehört, deutlich ausgedehntere *d*-Orbitale, was in den 4d-Übergangsmetalloxiden zu einer stärkeren Hybridisierung zwischen den 2*p*-Orbitalen des Sauerstoffs und den 4*d*-Orbitalen der Übergangsmetallionen führt. Dies bewirkt zum einen eine deutlich stärkere Tendenz zu itinerantem Verhalten der Elektronen sowie eine starke Kopplung zwischen strukturellen Freiheitsgraden und den magnetischen und elektronischen Eigenschaften[17]. Insbesondere in der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ führt das enge Wechselspiel zwischen strukturellen, orbitalen und magnetischen Freiheitsgraden zu einem reichhaltigen Phasendiagramm, welches allein durch strukturelle Änderungen bei der isovalenten Substitution von Sr durch das kleinere Ca entsteht[18–22]. Die Ca-Dotierung führt sukzessive zu einer Drehung, Kippung und Stauchung der Ru_6 -Oktaeder. Diese strukturellen Änderungen verwandeln den unkonventionellen Supraleiter Sr_2RuO_4 in den antiferromagnetischen Mott-Isolator Ca_2RuO_4 . Die zunehmende Drehung der Oktaeder bei abnehmender Sr-Konzentration x führt zunächst zur Stabilisierung ferromagnetischer Korrelationen, die sich in einer bei $x = 0.5$ drastisch erhöhten magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen bemerkbar machen. Mit der Stabilisierung ferromagnetischer Korrelationen einher geht ein starkes Anwachsen des Linearterms der spezifischen Wärme $\gamma = \frac{c_p}{T}$, der bei $x = 0.5$ mit

¹Neben dem Kopplungsmechanismus ist auch die Symmetrie des Ordnungsparameters bislang nicht zweifelsfrei geklärt. Lange Zeit wurde Sr_2RuO_4 ausschließlich als p-Wellen-Supraleiter mit Spin-Triplett-Paarung ($S = 1$) diskutiert. Diese Interpretation fußt hauptsächlich auf *Knight-shift*-Messungen mittels ^{17}O NMR von K. Ishida *et al.*, die starke Evidenz für den Spin-Triplett-Zustand liefern[99]. Nach I. Mazin kann jedoch auf Grundlage der verfügbaren experimentellen Resultate auch ein d-Wellen-Zustand mit Spin-Singlett-Paarung nicht ausgeschlossen werden[100, 101].

255 mJ/mol · Ru · K² eine Größenordnung erreicht, wie sie sonst bei typischen Schwer-Fermionen-Systemen beobachtet wird. Mit einsetzender Kippung der Oktaeder bei weiterer Reduktion der Sr-Konzentration ($x < 0.5$) beobachtet man eine zunehmende Unterdrückung der erhöhten Tieftemperatur-Suszeptibilität und des γ -Wertes[21]. Offenbar kommt es zwischen $x = 0.5$ und $x = 0.2$ zu einem Wechsel der dominierenden magnetischen Korrelationen von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch. Unklar ist, welche Rolle die zunehmende Kippung der Oktaeder dabei spielt. Während sich $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ durch eine gegenüber Sr_2RuO_4 um einen Faktor 200 höhere Tieftemperatur-Suszeptibilität auszeichnet, beobachtet man in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, das wiederum gegenüber $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ eine reduzierte Tieftemperatur-Suszeptibilität aufweist, einen metamagnetischen Übergang, der zu einem drastischen Anstieg der Magnetisierung führt. Der für $x = 0.2$ gegenüber $x = 0.5$ verringerte γ -Wert steigt im Magnetfeld an und erreicht am metamagnetischen Übergang einen Wert, der sogar den ungewöhnlich hohen Nullfeld- γ -Wert bei $x = 0.5$ übersteigt[23, 102].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der magnetoelastischen Kopplung in dieser Region der $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ -Dotierungsreihe zwischen $x = 0.5$ und 0.2. Neben der Frage nach den strukturellen Änderungen am metamagnetischen Übergang wird auch der Frage nachgegangen, inwiefern es eine Verbindung gibt zwischen der Hochfeldphase oberhalb des metamagnetischen Übergangs in $x = 0.2$ und den stark erhöhten ferromagnetischen Korrelationen bei $x = 0.5$, oder anders formuliert, ob der metamagnetische Übergang bei Erhöhung der Sr-Konzentration von $x = 0.2$ auf $x = 0.5$ zu Übergangsfeldern nahe Null verschoben wird. Da diese Erhöhung der Sr-Konzentration direkt mit einem Rückgang des Kippwinkels der RuO_6 -Oktaeder verbunden ist, können aus der Untersuchung dieser Frage Informationen über den Einfluss der Oktaederkippung auf den Magnetismus von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ gewonnen werden. Desweiteren wird auch das ungewöhnliche Verhalten des Linearterms der spezifischen Wärme $\gamma = \frac{c_p}{T}$ untersucht. Bei der Untersuchung dieser Fragestellungen werden neben den Ergebnissen dilatometrischer Messungen mit und ohne Magnetfeld auch die Ergebnisse von Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung hinzugezogen.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels ist der Vorstellung der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ sowie einem Überblick über die vorhandene Literatur gewidmet. Daran anschließen wird sich die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse, beginnend mit den Messungen der thermischen Ausdehnung im Nullfeld. Im Anschluss werden die Ergebnisse von thermischer Ausdehnung und Magnetostriktion von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ vor dem Hintergrund der Frage nach den strukturellen Aspekten des metamagnetischen Übergangs vorgestellt und diskutiert. Es folgt eine Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme am metamagnetischen Übergang und ein Vergleich der Ergebnisse für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ mit denen anderer itineranter metamagnetischer Systeme bevor dann die Untersuchungen

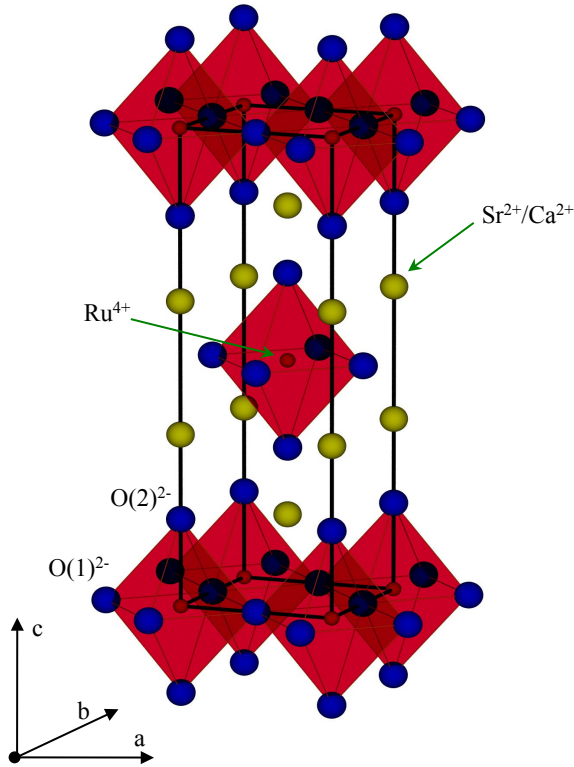


Abbildung 5.1.: Schicht-Perowskitstruktur von Sr_2RuO_4 .

an $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ vorgestellt werden. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Analyse der uniaxialen Druckabhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ sowie eine Diskussion der anisotropen Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$.

5.1. Die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Ausgangspunkt für die Diskussion der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ist der unkonventionelle Supraleiter Sr_2RuO_4 . Dieser kristallisiert in einer nahezu unverzerrten K_2NiF_4 -Struktur und ist damit isostrukturell zu den Hochtemperatursupraleitern auf Kuprat-Basis[103–105]. Abbildung 5.1 zeigt diese geschichtete Perowskitstruktur, die zu der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ gehört. Die Ruthenium-Atome befinden sich auf den Ecken und im Zentrum der tetragonalen Einheitszelle und sind jeweils von sechs Sauerstoff-Atomen in oktaedrischer Anordnung umgeben. Folglich spalten in diesem Kristallfeld die Ru-4d-Orbitale in die drei energetisch abgesenkten t_{2g} - und die zwei angehobenen e_g -Orbitale auf. Die Ru^{4+} -Ionen mit der formalen Elektronenkonfiguration $4d^4$ liegen im Low-Spin-Zustand ($S = 1$)

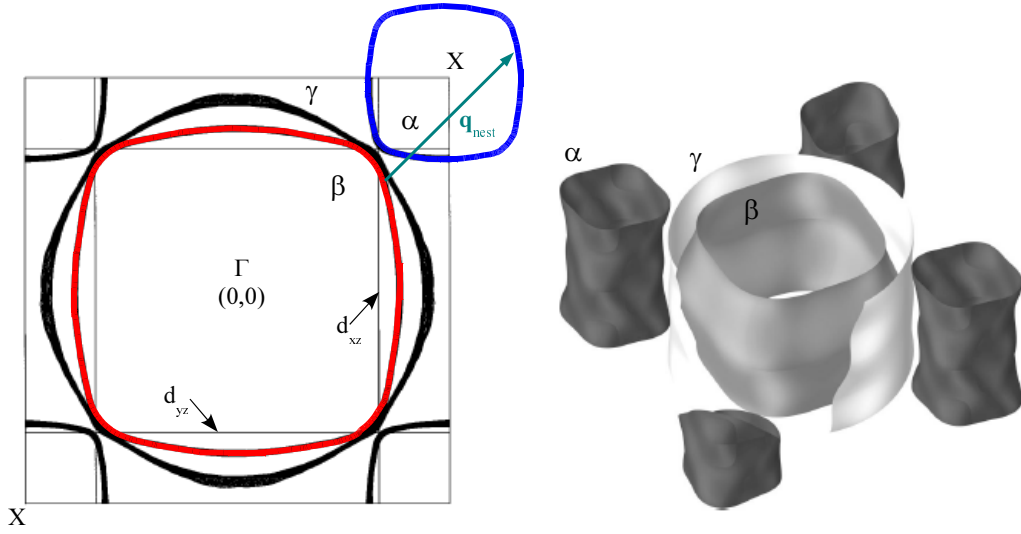


Abbildung 5.2.: Fermifläche von Sr_2RuO_4 , links nach einer Bandstrukturrechnung von Mazin *et al.* [110] und rechts basierend auf den Ergebnissen von de Haas-van Alphen-Messungen von Bergemann *et al.* [109].

vor, d.h. die Kristallfeldaufspaltung ist größer als die Hundsche Kopplung, so dass nur die t_{2g} -Orbitale besetzt werden [106, 107].

Im Gegensatz zu den meisten $3d$ Übergangsmetalloxiden, bei denen man auf Grund der geringen Ausdehnung der $3d$ -Orbitale und dem damit verbundenen geringen Überlapp zwischen den Übergangsmetall- $3d$ - und den Sauerstoff- $2p$ -Orbitalen ein lokalisiertes Verhalten der Elektronen vorfindet, präsentiert sich Sr_2RuO_4 in der normalleitenden Phase als quasi-zweidimensionales, paramagnetisches Metall² mit ausgeprägtem Fermi-Flüssigkeitsverhalten in Folge elektronischer Korrelationen [106–108]. Für eine umfassende Vorstellung von Sr_2RuO_4 sei auf die Übersichtsartikel von A. Mackenzie und Y. Maeno [13] oder von C. Bergemann *et al.* [109] verwiesen. Im Folgenden möchte ich nur in knapper Form einige Aspekte, die für die Diskussion der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ von Bedeutung sind, heraus greifen.

Die reduzierte Dimensionalität ist eine Folge der geschichteten Struktur, die eine leichte Elongation der Oktaeder entlang der c -Achse begünstigt. Innerhalb der Ebene beträgt die Ru–O(1)-Bindungslänge 1.94 \AA , was deutlich kleiner ist, als die Summe der ionischen Radien von Ru^{4+} und O^{2-} , während der Abstand zwischen Apex-Sauerstoff und Ru-Ion mit 2.06 \AA etwas größer ausfällt als die Summe der

²Mit sinkender Temperatur nimmt die Anisotropie des elektrischen Widerstands $\frac{\rho_{ab}}{\rho_c}$ von etwa 70 bei Raumtemperatur auf über 500 unterhalb von 80 K zu. Der planare Widerstand ρ_{ab} liegt bei tiefen Temperaturen in der Größenordnung $\mu\Omega\text{cm}$ [108].

ionischen Radien. Dies lässt eine starke Hybridisierung zwischen den Ru- t_{2g} - und den O- $2p$ -Orbitalen innerhalb der Ebene erwarten, während entlang der c -Achse allenfalls schwache Hybridisierungseffekte auftreten sollten.[106] Tatsächlich weist Sr_2RuO_4 in der normalleitenden Phase wie bereits erwähnt mit $\frac{\rho_{ab}}{\rho_c} \simeq 500$ eine stark anisotrope elektrische Leitfähigkeit auf [108] und auch in der Fermifläche von Sr_2RuO_4 manifestiert sich der zweidimensionale Charakter. Bandstrukturrechnungen zeigen, dass in Sr_2RuO_4 drei Bänder die Fermienergie kreuzen. Alle drei Bänder resultieren aus einer Hybridisierung der Ru- t_{2g} -Orbitale mit den $2p$ -Orbitalen der O(1)-Ionen in der Basal-Ebene[106, 107]. Die planaren d_{xy} -Orbitale bilden das zweidimensionale γ -Band, während die aus den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen gebildeten α - und β -Bänder als Folge der schwachen Hybridisierung mit den $2p$ -Orbitalen der Apex-Sauerstoffe entlang der c -Achse einen stark eindimensionalen Charakter haben. Nach übereinstimmenden Ergebnissen aus de Haas-van Alphen-Messungen [111, 112] und Bandstrukturrechnungen [106, 107, 110] setzt sich die Fermifläche von Sr_2RuO_4 aus drei mehr oder weniger abgeplatteten Zylindern zusammen, die nur eine schwache Dispersion entlang k_z aufweisen. Abbildung 5.2 zeigt eine von I. Mazin und D. Singh berechnete Projektion der Fermifläche auf die $k_x k_y$ -Ebene sowie ein dreidimensionales Modell der Fermifläche, welches basierend auf den Ergebnissen von de Haas-van Alphen-Messungen von C. Bergemann *et al.* erstellt wurde[109, 110]. Während das aus den d_{xy} -Orbitalen resultierende zweidimensionale γ -Band wie erwartet eine zylindrische Fermifläche aufweist, würde man zunächst für die aus den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen resultierenden Bänder vier, sich kreuzende Ebenen jeweils senkrecht zur k_x - und k_y -Richtung erwarten. Eine schwache d_{xz} - d_{yz} -Hybridisierung verknüpft jedoch diese Ebenen und führt zur Bildung des lochartigen α -Bandes und des elektronenartigen β -Bandes. Beide Bänder weisen nach wie vor einen stark eindimensionalen Charakter auf, was sich in der parallel zur k_x - und k_y -Richtung stark abgeflachten Zylinderform bemerkbar macht. Nach Mackenzie *et al.* befinden sich 4/3 der 4 Elektronen im γ -Band, während die restlichen 8/3 im $\alpha\beta$ -Subsystem zu finden sind [109, 111].

Diese Fermifläche bildet die Grundlage für zwei konkurrierende magnetische Instabilitäten[110, 113, 114]. Die parallel verlaufenden Bereiche des elektronenartigen β -Bandes und des lochartigen α -Bandes begünstigen inkommensurable antiferromagnetische Korrelationen ($\mathbf{q} \neq 0$) als Folge des Fermiflächen-*Nesting* mit einem *Nesting*-Vektor $\mathbf{q}_{\text{nest}} = \frac{\pi}{a}(\pm\frac{2}{3}, \pm\frac{2}{3}, 0)$ (vgl. Abb. 5.2)[113]. Inkommensurable Spin-Fluktuationen konnten auch tatsächlich mittels Neutronenstreuung nachgewiesen werden[115]. Auf der anderen Seite existiert im γ -Band eine van Hove-Singularität (vHS), die in Sr_2RuO_4 nur etwa 50 meV oberhalb der Fermienergie sitzt und durch eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante eine ferromagnetische Instabilität nach dem Stoner-Modell begünstigt[110]. NMR-Experimente zeigen tatsächlich auch eine schwache Stoner-Verstärkung des Pauli-Paramagnetismus und aus Neutronenstreu-Experimenten liegen Hinweise auf ferromagnetische Fluk-

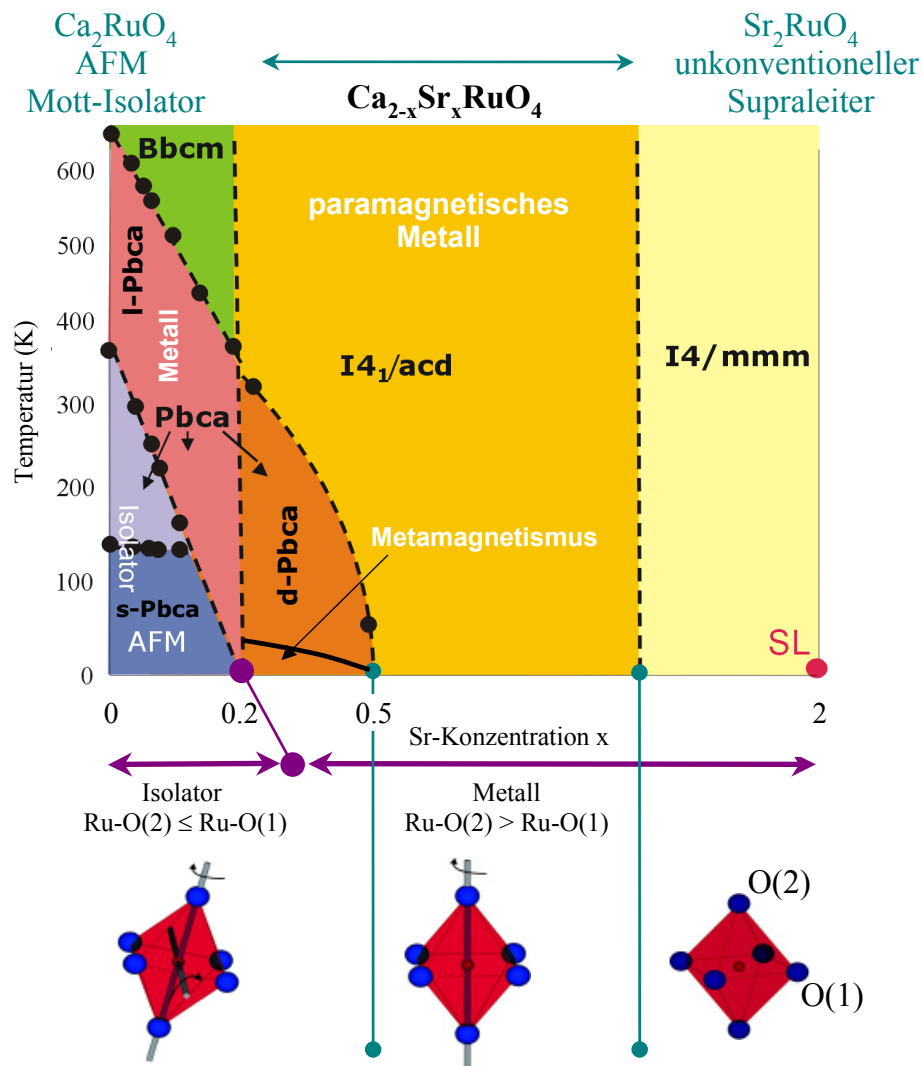


Abbildung 5.3.: Strukturelles Phasendiagramm der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ (nach [119, 120]).

tuationen ($\mathbf{q}=0$) vor[115–118]. Auf die Frage, inwiefern diese beiden, aus der Topologie der Fermifläche resultierenden magnetischen Instabilitäten tatsächlich für den als Funktion der Sr-Konzentration x beobachteten Wechsel der dominierenden Korrelationen von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch zwischen $x = 0.5$ und $x = 0.2$ verantwortlich sind, wird in Abschnitt 5.1.4 näher eingegangen.

Die isovalente Substitution von Sr durch das kleinere Ca führt sukzessive zu einer strukturellen Verzerrung der K_2NiF_4 -Struktur, die durch (1) eine Rotation

der RuO_6 -Oktaeder um die c -Achse, (2) eine Verkipfung der RuO_6 -Oktaeder um eine Achse parallel zur Kante der Basal-Ebene der Oktaeder und (3) eine Stauung der Oktaeder entlang der c -Achse beschrieben werden kann [18, 119]. Diese strukturellen Verzerrungen induzieren Änderungen der Bandbreite und der relativen Lage der Bänder zueinander, was zu einer engen Kopplung zwischen Gitter und Magnetismus über die orbitalen Freiheitsgrade führt [114]. Die Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ lässt sich als Funktion der Sr-Konzentration x in drei Bereiche aufteilen:

- I $0.5 \leq x \leq 2$: Paramagnetische, zweidimensionale Fermi-Flüssigkeit, bei Reduktion der Sr-Konzentration x nehmen ferromagnetische Korrelationen zu,
- II $0.2 \leq x \leq 0.5$: metallischer Bereich mit starken magnetischen Korrelationen,
- III $0 \leq x \leq 0.2$: antiferromagnetischer Mott-Isolator.

Abbildung 5.3 zeigt das strukturelle Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, welches auf umfangreichen Neutronenstreu-Experimenten von O. Friedt basiert. Deutlich erkennbar ist eine enge Kopplung zwischen strukturellen Änderungen und den magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Mit den strukturellen Verzerrungen bei der isovalenten Substitution von Sr durch Ca als Leitlinie stelle ich in den folgenden Abschnitten die damit einher gehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften vor.

5.1.1. Drehung der Oktaeder: Der paramagnetisch metallische Bereich ($0.5 \leq x \leq 2$)

Ausgehend von der unverzerrten Struktur von Sr_2RuO_4 führt die Ca-Dotierung zunächst zu einer reinen Rotationsverzerrung, bei der die RuO_6 -Oktaeder um die c -Achse gedreht sind. Dabei kommt es zu einer Verdopplung der tetragonalen Einheitszelle entlang der c -Achse, da entlang der c -Achse benachbarte Oktaeder jeweils gegensinnig verdreht sind. Diese rotationsverzerrte Phase gehört zur Raumgruppe $I4_1/acd$. Der Übergang von der $I4/mmm$ -Struktur in die rotationsverzerrte Struktur $I4_1/acd$ mit steigender Ca-Dotierung erfolgt trotz eines ausgeprägten Ordnungs-Unordnungs-Charakters nicht kontinuierlich, sondern erscheint zunächst unterdrückt. Während man bei einer Sr-Konzentration von $x \simeq 1.5$ mittels Neutronenstreuung nur diffuse Reflexe dieser Rotationsmode beobachtet, liegt bei $x \simeq 1$ bereits eine Verdrehung der Oktaeder um etwa 10° vor [18]. Die Zunahme der Rotationsverzerrung geht einher mit einer deutlich stärkeren Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (vgl. Abb. 5.4). Während für Sr_2RuO_4 ein temperaturunabhängiger Pauli-Paramagnetismus beobachtet wird, zeigt $\chi(T)$ bei $x \simeq 0.5$ für $T \rightarrow 0$ ein divergierendes Verhalten. Der Tieftemperaturwert der magnetischen Suszeptibilität liegt etwa um einen Faktor 200 über

5. Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

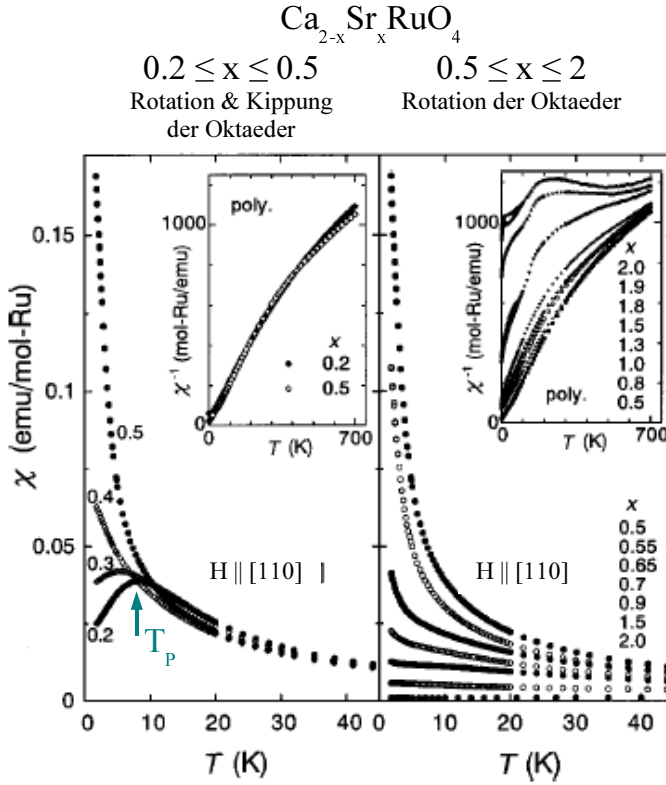


Abbildung 5.4.: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ für unterschiedliche Sr-Konzentrationen x (nach [21]).

dem von Sr_2RuO_4 . [21] In der Umgebung dieser kritischen Dotierung $x_c = 0.5$ gibt es Hinweise auf eine ferromagnetische Clusterglas-Phase bei tiefen Temperaturen $T < 1$ K, in der eine kurzreichweitige magnetische Ordnung auftritt. So zeigt beispielsweise die Magnetisierung $M(H)$ bei $T = 0.6$ eine leichte Hysterese [22]. Ebenfalls mit zunehmender Rotation der RuO_6 -Oktaeder steigt der Linearterm $\gamma = \frac{c_p}{T}$ der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen an, wie in Abb. 5.5 zu erkennen ist. Für $x = 0.5$ erreicht dieser mit $\gamma = 255$ mJ/mol Ru · K² eine Größenordnung, wie sie auch bei typischen Schwer-Fermionen-Systemen beobachtet wird. Für d -Elektronen-Übergangsmetalloxide ist ein solch großer Wert bislang einzigartig [22]. Die Zunahme der Rotationsverzerrung bei steigender Sr-Dotierung geht zudem einher mit einem deutlichen Absinken der Temperatur T_{FL} , unterhalb der eine T^2 -Abhängigkeit des Widerstands $\rho_{ab}(T)$ als Merkmal des Fermi-Flüssigkeitsverhaltens auftritt. Während in Sr_2RuO_4 unterhalb von $T_{\text{FL}} \approx 20$ K die charakteristische Temperaturabhängigkeit $\rho_{ab}(T) - \rho_{ab}(0) = AT^2$ vorliegt, tritt für $x = 0.5$ erst unterhalb von $T \simeq 0.5$ K Fermi-Flüssigkeitsverhalten auf [22] (vgl. Abb. 5.5(b)).

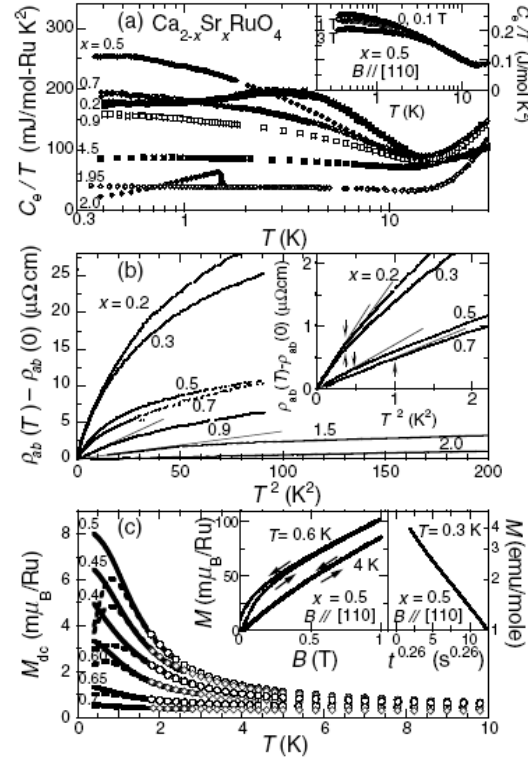


Abbildung 5.5.: Linearkoeffizient $\frac{C_p}{T}$ der spezifischen Wärme, in *plane*-Widerstand ρ_{ab} und Magnetisierung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ für unterschiedliche Sr-Konzentrationen x (aus [22]).

5.1.2. Drehung & Kippung der Oktaeder: Metallischer Bereich mit starken magnetischen Korrelationen ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

Bei weiter steigender Ca-Dotierung tritt für $x \lesssim 0.5$ bei tiefen Temperaturen zusätzlich zur Rotation eine Verkippung der Oktaeder um eine Achse parallel zur Kante der Basalebene auf. Diese Verkippung führt von der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ zu einer orthorhombischen Tieftemperatur-Struktur der Raumgruppe $Pbca$ [18, 119]. Die Stapelfolge der Rotationsverzerrung entlang der c -Richtung führt weiterhin zu einer Verdopplung der Einheitszelle in dieser Richtung, weshalb die Phase mit $d\text{-}Pbca$ (d für *double*) bezeichnet wird. Die Abfolge der Oktaederkippung lässt sich hingegen bereits in der einfachen $Pbca$ -Einheitszelle beschreiben [18, 119]. Mit steigender Temperatur wird die Kippung der Oktaeder destabilisiert und man beobachtet bei T_S einen Übergang von der orthorhombischen Tieftemperaturphase in die tetragonale Hochtemperaturphase $I4_1/acd$ mit reiner Rotationsverzerrung. Für $x \simeq 0.5$ tritt dieser Übergang bei

$T_S \simeq 65$ K auf, für $x \simeq 0.2$ steigt die Übergangstemperatur deutlich an und liegt bei $T_S \simeq 284$ K [18, 119]. Die *d-Pbca*-Phase mit kombinierter Rotation und Verkipfung der Oktaeder zeigt äußerst ungewöhnliche physikalische Eigenschaften. Die strukturellen Verzerrungen führen zu einer Schwächung der Hybridisierung und damit zu einer Verringerung der Bandbreite, was sich in einer deutlichen Tendenz zu lokalisiertem Verhalten bemerkbar macht. Solange $x > 0.2$ gilt, liegt aber immer noch metallisches Verhalten vor. Bei weiter sinkender Sr-Konzentration tritt für $x < 0.2$ schließlich Mott-Lokalisierung auf[20]. Die für $x = 0.5$ stark erhöhten Werte der Tieftemperatur-Suszeptibilität und des Linearkoeffizienten der spezifischen Wärme werden mit Einsetzen der Oktaederkipfung für $x \lesssim 0.5$ wieder deutlich reduziert[20–22] (vgl. Abb. 5.4 und Abb. 5.5). Offenbar ändern sich mit dem Auftreten der Oktaederkipfung die magnetischen Korrelationen. Die magnetischen Eigenschaften der orthorhombischen *d-Pbca*-Phase werden charakterisiert durch eine ausgeprägte magnetische Anisotropie sowohl innerhalb der *ab*-Ebene mit einer weichen Achse entlang der [110]-Kippachse der Oktaeder und einer harten Achse senkrecht dazu als auch senkrecht und parallel zur *c*-Achse[21]. Diese Anisotropie wird von Sigrist *et al.* auf die Spin-Bahn-Kopplung zurück geführt[121]. Neben der deutlichen Abnahme der Tieftemperatur-Suszeptibilität bei Verringerung der Sr-Konzentration von $x = 0.5$ auf $x = 0.2$ zeigt $\chi(T)$ in der orthorhombischen Phase zudem bei tiefen Temperaturen eine nicht-monotone Temperaturabhängigkeit. Im linken Diagramm von Abb. 5.4 ist zu sehen, dass sich zwischen $x = 0.5$ und $x = 0.2$ aus dem divergenten Verhalten von $\chi(T)$ bei $x = 0.5$ ein breites Maximum der $\chi(T)$ -Kurve entwickelt, dessen Lage $T_{\max}(\chi) = T_P$ mit abnehmender Sr-Konzentration x zu höheren Temperaturen schiebt. Für $x = 0.2$ liegt dieses $\chi(T)$ -Maximum bei $T_P = 8$ K[20]. Nakatsuji *et al.* haben gezeigt, dass für $\chi(T)$ oberhalb von T_P ein Curie-Weiss-Verhalten $\chi(T) \sim \frac{C}{T-\theta}$ mit einer negativen, antiferromagnetischen Weiss-Temperatur θ vorliegt, die vergleichbar mit T_P ist. Diese Curie-Weiss-Analyse liefert eine Curie-Konstante $C = \frac{N_A p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B}$ die mit der effektiven Anzahl der Bohrschen Magnetonen $p_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} = 1.7$ für ein lokalisiertes Moment mit $S = 1/2$ korrespondieren würde[21].

Die für eine Fermi-Flüssigkeit charakteristische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands $\rho_{ab}(T) - \rho_{ab}(0) \sim T^2$ tritt in der *d-Pbca*-Phase nur noch bei Temperaturen $T_{FL} < 0.5$ K auf[22].

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beobachtet man in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei tiefen Temperaturen einen metamagnetischen Übergang, der sich in einem drastischen Anstieg der Magnetisierung manifestiert. Für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $T = 0.6$ K wird dieser annähernd sprunghafte Anstieg der Magnetisierung bei etwa 2.5 T für $H||[110]$ und etwa 6 T für $H||[001]$ beobachtet. In hohen Feldern oberhalb des metamagnetischen Übergangs sättigt die Magnetisierung bei einem Wert von etwa $0.8\mu_B$. Abbildung 5.6 zeigt die von Nakatsuji *et al.* durchgeführte Magnetisie-

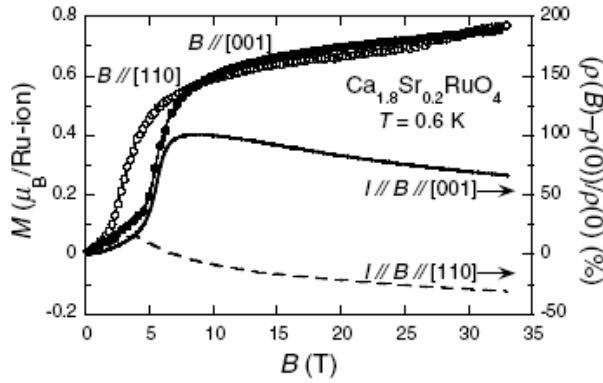


Abbildung 5.6.: Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei $T = 0.6$ K, gemessen sowohl mit einem Magnetfeld parallel als auch senkrecht zur c -Achse. Der metamagnetische Übergang tritt in Form des steilen Anstiegs der Magnetisierung bei etwa 2.5 T bzw. 6 T zu Tage. Als zweite Messgröße ist der Magnetwiderstand dargestellt. (aus [22])

rungsmessung zusammen mit dem longitudinalen Magnetowiderstand $\Delta\rho(B) = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$.

Basierend auf Messungen des Hall-Effekts an $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei tiefen Temperaturen diskutieren Balicas *et al.* die Änderungen der Fermiflächen-Topologie beim metamagnetischen Übergang [122]. Die Autoren argumentieren, dass bei 230 mK ein Temperaturbereich erreicht wird, in dem die elastische Streuung dominiert, so dass der Hall-Widerstand $R_H = \frac{U_H}{I}$ hauptsächlich durch die Topologie der Fermifläche bestimmt wird. Der Absolutwert der Hall-Konstante $R_{xy} = d \cdot \frac{R_H}{B}$ (d = Probendicke) nimmt als Funktion des Magnetfeldes am metamagnetischen Übergang deutlich ab. Unterhalb des metamagnetischen Übergangs wird ein Wert von $-2.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ gemessen, oberhalb sättigt R_{xy} bei etwa $-1 \pm 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$, was genau dem Wert für Sr_2RuO_4 entspricht [123]. Auf Basis dieser Ergebnisse schließen Balicas *et al.*, dass die Ca-Dotierung zu deutlichen Änderungen der ursprünglichen Bandstruktur führt. Die Änderungen der Hall-Konstante R_{xy} am metamagnetischen Übergang zurück auf den Wert von Sr_2RuO_4 deutet demnach darauf hin, dass es auch am metamagnetischen Übergang zu einer deutlichen Modifikation der Fermifläche kommt; das Magnetfeld stabilisiert demnach eine Bandstruktur, die der von Sr_2RuO_4 ähnlich ist.

Ausgehend von der Hypothese eines orbital-selektiven Mott-Übergangs (vgl. Abschnitt 5.1.4) schlagen M. Sigrist *et al.* für den metamagnetischen Übergang folgendes Szenario vor [121]: Im Bereich $0.2 < x < 0.5$ liegt eine Mischung aus ferroorbital geordneten Domänen mit antiferromagnetischen Korrelationen und antiferroorbital geordneten Domänen mit ferromagnetischen Korrelationen vor, wobei die Perkolation der ferroorbital geordneten/antiferromagnetisch korrelierten Domänen das Verhalten dominiert, was zu dem oben beschriebenen, nicht monotonen Verhalten der magnetischen Suszeptibilität, also dem Absinken der

Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen hin führt. Ein externes Magnetfeld verschiebt das Gleichgewicht zu Gunsten der ferromagnetisch korrelierten Domänen, was dann zu dem beobachteten metamagnetischen Übergang führt.

Untersuchungen der lokalen elektronischen Eigenschaften mittels *low-energy electron diffraction* (LEED), winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie (ARPES) und Tunnel-elektronen-Mikroskopie (STM) von Zhang *et al.* an $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $0.1 \leq x \leq 2$ liefern Hinweise auf nanoskalige Inhomogenitäten der elektronischen Eigenschaften als Funktion der Ca-Dotierung[124].

5.1.3. Drehung, Kippung & Stauchung der Oktaeder: antiferromagnetischer Mott-Isolator ($0 \leq x \leq 0.2$)

Bei weiter sinkendem Sr-Gehalt $x < 0.2$ tritt zusätzlich zu der Drehung und Kippung der RuO_6 -Oktaeder auch noch eine starke Stauchung der Oktaeder auf. Bemerkenswerterweise verschwindet in diesem Bereich des Phasendiagramms von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ die Verdopplung der *Pbca*-Einheitszelle durch die gegensinnige Drehung der RuO_6 -Oktaeder entlang der *c*-Achse, für Rotation und Kippung der Oktaeder liegen jetzt identische Stapelfolgen vor[18]. Am Beispiel von Ca_2RuO_4 lässt sich die enge Verknüpfung zwischen der Stauchung der Oktaeder und den elektrischen und magnetischen Eigenschaften gut studieren. Von hohen Temperaturen kommend tritt bei $T_S = 357$ K ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung auf, bei dem es zu einer sprunghaften Verkürzung der *c*-Achse kommt. Sowohl die Hochtemperatur- als auch die Tieftemperaturphase gehören zur orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Zur Unterscheidung wird jedoch die Hochtemperaturphase auf Grund der längeren *c*-Achse mit *l-Pbca* (*l* für *long*) und die Tieftemperaturphase mit *s-Pbca* (*s* für *short*) bezeichnet. Friedt *et al.* konnten zeigen, dass die sprunghafte Verkürzung der *c*-Achse auf eine Stauchung der RuO_6 -Oktaeder zurückzuführen ist, d.h. die Ru-O(1)-Bindungen in der Basalebene werden länger und der Abstand zwischen dem Ruthenium und dem Apexsauerstoff O(2) verkürzt sich. Gleichzeitig beobachtet man einen sprunghaften Anstieg der orthorhombischen Aufspaltung. Zusätzlich kommt es beim Übergang von der *l-Pbca*-Phase in die *s-Pbca*-Phase auch noch zu einer deutlichen Zunahme der Verkippung der RuO_6 -Oktaeder[18]. Dieser strukturelle Übergang von der *l-Pbca*-Phase in die *s-Pbca*-Phase korreliert mit einem Metall-Isolator-Übergang. Bei weiter sinkender Temperatur kommt es zu einer weiteren kontinuierlichen Stauchung der Oktaeder bei gleichzeitiger Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung, die eine Folge der Verzerrung der Basalebene der RuO_6 -Oktaeder ist. Diese kontinuierlichen strukturellen Änderungen sättigen nahezu, wenn bei $T_N \approx 150$ K eine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung einsetzt [18]. Während die Néel-Temperatur T_N

der magnetischen Ordnung nur eine schwache Dotierungsabhängigkeit aufweist³, wird der strukturelle Übergang von *s-Pbca* zu *l-Pbca* mit einsetzender Sr-Dotierung rasch zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei $x \simeq 0.1$ treten der magnetische und der strukturelle Übergang bei vergleichbaren Temperaturen auf. Die enge Kopplung zwischen den strukturellen Änderungen und den magnetischen/elektrischen Eigenschaften lässt sich vor dem Hintergrund einer mit der Verzerrung der Oktaeder verknüpften Änderung der orbitalen Besetzung verstehen. Die Stauchung der Oktaeder bzw. die Ausdehnung in der *ab*-Ebene führt zu einer energetischen Absenkung der d_{xy} -Orbitale gegenüber den beiden anderen t_{2g} -Orbitalen. Im orthorhombischen Kristallfeld ist die Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale ebenfalls aufgehoben. Zwei der vier Elektronen gehen dann in das d_{xy} -Orbital und es bleiben zwei weitere Elektronen übrig, die auf die beiden anderen Orbitale verteilt werden müssen. Wird dabei ein halb gefülltes Band realisiert, so kann dies je nach Bandbreite zu einem Metall oder zu einem isolierenden Mott-Zustand mit antiferromagnetischem Superaustausch zwischen benachbarten Spins führen[21, 125].

5.1.4. Ansätze zur theoretischen Modellierung

Die genauen Mechanismen der engen Kopplung der strukturellen Freiheitsgrade mit den magnetischen und elektrischen Eigenschaften in der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ sind bislang unverstanden. Es existieren derzeit unterschiedliche Ansätze zur theoretischen Modellierung, die ich in den beiden folgenden Abschnitten skizzieren werde. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die in den jeweiligen Abschnitten angegebenen Referenzen verwiesen.

Orbital-selektive Mott-Lokalisierung (OSMT)

Ein von Anisimov *et al.* vorgeschlagenes Modell beruht auf der Idee einer partiellen Mott-Lokalisierung, d.h. es tritt eine Koexistenz lokalisierter und itineranter Ladungsträger auf. Demnach kommt es auf Grund der sehr unterschiedlichen Bandbreiten in den einzelnen Bändern bei unterschiedlichen kritischen Werten für die Coulomb-Abstoßung U zum Einsetzen von Mott-Lokalisierung [126]. In ihren LDA+DMFT-Rechnungen variieren Anisimov *et al.* anstatt der Bandbreite die Coulomb-Abstoßung U . Dies soll realisiert werden durch eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit von Umklappstreuprozessen, die als Folge eines Wechsels von der in Sr_2RuO_4 vorliegenden, gebrochenzahligen Besetzung ($4/3$ für das γ -Band und $8/3$ für das $\alpha\beta$ -Subsystem) zu einer ganzzahligen Besetzung (1 für das γ -Band und 3 für das $\alpha\beta$ -Subsystem) durch einen Elektronentransfer zwischen

³Die Sr-Dotierung von stöchiometrischem Ca_2RuO_4 führt jedoch zu einer Änderung des Ordnungsmusters [119, 120].

den Bändern, initiiert durch die Rotation der RuO_6 -Oktaeder, auftritt. Anisimov *et al.* folgend soll dann bei der Sr-Konzentration $x = 0.5$, bei der die magnetische Suszeptibilität ein Curie-Weiss-Verhalten zeigt, eine Elektronenverteilung von 1:3 zwischen dem γ -Band und dem $\alpha\beta$ -Subsystem vorliegen. Für das $\alpha\beta$ -Subsystem ist der kritische Wert der Coulomb-Abstoßung erreicht, so dass die drei Elektronen in diesen Bändern lokalisiert sind und zu einem lokalen Moment mit $S = 1/2$ führen, während das eine Elektron im breiteren γ -Band nach wie vor itinerant ist und für das metallische Verhalten sorgt. Mit dem lokalisierten Moment eines Spin $S = 1/2$ lassen sich zwar die experimentellen Daten der Suszeptibilität $\chi(T)$ bei $x = 0.5$ erklären, ein eklatanter Widerspruch besteht jedoch zu den Messungen der Verteilung der magnetischen Momente von Gukasov *et al.*, die gerade das γ -Band und nicht die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale als magnetisch aktive Einheit ausmachen, da eine ungewöhnlich hohe Spindichte auf den O(1)-Plätzen sowie eine anisotrope Spindichte auf den Ru-Plätzen beobachtet wird[127].

Bei zusätzlich einsetzender Verkipfung der Oktaeder für $x < 0.5$ bleibt diese 3 : 1-Verteilung zwischen γ -Band und $\alpha\beta$ -Subsystem zunächst erhalten. Im wesentlichen werden lediglich die Bänder schmaler, das Elektron im γ -Band bleibt jedoch itinerant, was aus dem Überleben des metallischen Verhaltens zwischen $x = 0.5$ und 0.2 geschlossen werden kann[126].

Die bei weiterer Reduktion des Sr-Gehalts ($x < 0.2$) bei tiefen Temperaturen auftretende, isolierende antiferromagnetisch geordnete Phase ist neben der Drehung und Verkipfung der Oktaeder durch eine zusätzliche Stauchung der Oktaeder gekennzeichnet. Dies führt zu einer deutlichen Absenkung des γ -Bandes relativ zu α - und β -Band, so dass die Energieaufspaltung das Vorzeichen wechselt und das γ -Band nun unterhalb von α - und β -Band liegt. Für diese Situation liefern die LDA+U-Rechnungen von Anisimov *et al.* eine Besetzungsverhältnis von 2:2 für das γ -Band und das $\alpha\beta$ -Subsystem, was bedeutet, dass nun ein vollbesetztes γ -Band vorliegt und aus dem mit zwei Elektronen besetzten $\alpha\beta$ -Subsystem ein lokalisiertes Moment mit einem Spin $S = 1$ resultiert[126]. Der mit steigender Temperatur auftretende Isolator-Metall-Übergang auf der Sr-armen Seite des Phasendiagramms entspricht in diesem Modell einer durch den strukturellen Übergang von gestauchten zu gestreckten Oktaedern induzierten orbitalen Umbesetzung, bei der ein Elektron aus dem γ -Band in die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale wechselt.[126]

Die Möglichkeit des Auftretens von orbital-selektiven Mott-Übergängen in Multiorbitalsystemen wurde nach dem Vorschlag von Anisimov in den vergangenen Jahren intensiv diskutiert[128–133]. Neuere Rechnungen für ein Zwei-Band-Hubbard-Modell mit unterschiedlichen Bandbreiten liefern inzwischen Evidenz dafür, dass grundsätzlich orbital-selektive Mott-Übergänge möglich sind[132, 133]. Ob dieses Modell jedoch tatsächlich auf die Vorgänge in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ angewendet werden kann, ist derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen. Zumindest das von Anisimov *et al.* vorgeschlagene Szenario scheint jedoch höchst fragwürdig, da es

in eklatantem Widerspruch zu der im Experiment beobachteten Verteilung der magnetischen Momente steht[127].

van Hove-Singularität versus Fermiflächen-Nesting

In einem anderen, in den Jahren 1999-2001 entwickelten Modell, das auf Bandstrukturechnungen von Mazin/Singh [110, 113] und Fang/Terakura [114] basiert, treibt die Rotation der RuO_6 -Oktaeder das System in Richtung einer ferromagnetischen Instabilität, während die Kippung der Oktaeder verantwortlich ist für die Stärkung antiferromagnetischen Korrelationen. Die ferromagnetische Instabilität resultiert aus der hohen Zustandsdichte an der Fermi-Energie, die entsteht, wenn die van Hove-Singularität des γ -Band nahe an die Fermi-Kante rückt. Die antiferromagnetische Instabilität dagegen resultiert aus dem Fermiflächen-Nesting mit einem inkommensurablen Nesting-Vektor.

Die Rotation der RuO_6 -Oktaeder um die c -Achse koppelt deutlich stärker an die planaren d_{xy} -Orbitale als an die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale und führt durch Reduktion der Hybridisierung mit den $\text{O}(1)$ - $2p$ -Orbitalen zu einer Verringerung der Breite des γ -Bandes sowie zu einer energetischen Absenkung relativ zum α - und β -Band. In dieser modifizierten Bandstruktur liegt eine höhere Besetzung des γ -Bandes vor, was wiederum die Fermi-Energie näher an die van Hove-Singularität bringt und folglich eine Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante impliziert. Die Suszeptibilität zeigt eine deutliche Stoner-Erhöhung und das System wird in Richtung der ferromagnetischen Instabilität getrieben[114]. Im Gegensatz zu dem von Anisimov *et al.* vorgeschlagenen Szenario eines orbital-selektiven Mott-Übergangs ist dieses Modell soweit konsistent mit den bereits erwähnten Messungen der Spindichteverteilung von Gukasov *et al.* [127]. Darüber hinaus konnten für $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $x = 0.52$ und $x = 0.62$ mittels inelastischer Neutronenstreuung der Nachweis erhöhter quasi-ferromagnetischer Fluktuationen mit einem \mathbf{q} -Vektor nahe am Zonenzentrum erbracht werden[134]. Die Untersuchung des Linearkoeffizienten $\gamma = c_p/T$ der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen an $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ von T. Zabel zeigen eine drastische Unterdrückung des ungewöhnlich hohen γ -Werts im Magnetfeld, was ebenfalls auf niederenergetische ferromagnetische Fluktuationen als Ursache der Renormierung der Elektronenmasse hindeutet[23, 102].

Die bei weiterer Reduktion der Sr-Konzentration ($x < 0.5$) einsetzende Verkipfung der RuO_6 -Oktaeder greift im Gegensatz zur Rotation in die Hybridisierung aller drei Bänder ein und führt so zu einer reduzierten Breite aller drei Bänder. Die verminderte Dispersion von α - und β -Band stärkt über das Fermiflächen-Nesting antiferromagnetische Korrelationen[114]. Die Schlüsselrolle bei der Stabilisierung der antiferromagnetischen Ordnung in Ca_2RuO_4 fällt nach Fang *et al.* der Stauchung der RuO_6 -Oktaeder zu. Diese führt zu einer deutlichen Ab-

senkung des γ -Bands relativ zu α - und β -Band und damit zu einer vorzugsweisen Doppelbesetzung der d_{xy} -Orbitale, während die Hundsche Kopplung für eine einfache Besetzung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale sorgt, was zu einem antiferromagnetischen Superaustausch führt.

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Modell setzt voraus, dass die Topologie der Fermifläche von Sr_2RuO_4 bei der Substitution von Sr durch Ca im Wesentlichen erhalten bleibt. Eine experimentelle Untermauerung dieser Annahme steht jedoch bislang aus, insbesondere, da die Untersuchung der Fermi-Fläche eines dotierten Systems schwierig ist und eine Überprüfung von ARPES-Daten, wie sie beispielsweise von Wang *et al.* für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ vorgelegt wurden[135], mittels de Haas-van Alphen-Messungen ausscheidet.

Halbgefülltes versus vollbesetztes γ -Band

Neuere LSDA-Rechnungen von Fang *et al.*[131] unterstreichen die Bedeutung, die der Besetzung des γ -Bandes beim Übergang von ferromagnetischen zu antiferromagnetischen Korrelationen zufällt, ohne dabei allerdings die Existenz der van Hove-Singularität vorauszusetzen. Für den Bereich starker ferromagnetischer Korrelationen $x \simeq 0.5$ liefern diese Rechnungen ein genau halbgefülltes γ -Band, das nach den LSDA-Rechnungen eine Tendenz zu einer ferromagnetischen Instabilität aufweist. Das magnetische Moment des γ -Bandes entspricht dabei dem eines lokalisierten Spins $S = 1/2$ [131]. Dies bedeutet, dass das γ -Band in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ schwächer besetzt ist als in Sr_2RuO_4 ⁴ und widerspricht damit einer Verschiebung der in Sr_2RuO_4 oberhalb der Fermi-Energie liegenden van Hove-Singularität hin zur Fermi-Energie. Das halbbesetzte γ -Band stimmt mit den Vorhersagen von Anisimov *et al.* überein, allerdings ist die Rollenverteilung gerade umgekehrt. Während nach Anisimov *et al.* die lokalisierten d_{xz}/d_{yz} -Orbitale das magnetische Moment beisteuern und nur das γ -Band itinerant bleibt, sind nach den Rechnungen von Fang *et al.* alle drei Bänder itinerant und das γ -Band ist für das magnetische Moment verantwortlich, was konsistent ist mit den experimentellen Beobachtungen.

Der Übergang zu antiferromagnetischen Korrelationen bei Reduktion der Sr-Konzentration wird getrieben durch die Änderung der Besetzung des γ -Bandes. Ebenso wie schon in den beiden oben dargestellten Modellen liegt für Ca_2RuO_4 eine orbitale Ordnung vor, die zu einem vollbesetzten d_{xy} -Orbital und einem antiferromagnetischen Superaustausch führt.

⁴Die Besetzung des γ -Bands geht demnach durch die Rotation der Oktaeder von 4/3 Elektronen auf ein Elektron zurück.

5.2. Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1$)

Die in diesem und den folgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchungen konzentrieren sich auf Proben mit einem Sr-Gehalt x zwischen 1 und 0.2, also aus dem Bereich der Dotierungsreihe $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, in dem zum einen stark erhöhte ferromagnetische Korrelationen sowie bei weiter sinkendem Sr-Gehalt der Übergang zu antiferromagnetischen Korrelationen beobachtet wird. Die Untersuchung der thermischen Ausdehnung einer Reihe von Einkristallen mit den Sr-Konzentrationen $x = 1, 0.62, 0.5$ und 0.2 fördert ein anomales Tieftemperaturverhalten zu Tage. Die Proben mit $x = 1$ und 0.62 liegen in einer Struktur vor die zur tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ gehört und durch die Rotation der RuO_6 -Oktaeder gekennzeichnet ist. Für $x = 0.5$ und 0.2 tritt unterhalb der Temperatur T_S zusätzlich eine Verkipfung der Oktaeder auf, die Struktur wird dann in der orthorhombischen Raumgruppe $d\text{-Pbca}$ beschrieben. Der strukturelle Übergang ist kontinuierlich und wird mit steigender Sr-Konzentration zu tieferen Temperaturen geschoben [18, 119]. Für $x = 0.2$ ist $T_S = 284$ K, während für $x = 0.5$ schwache Überstruktureffekte der Oktaederverkipfung erst unterhalb von $T_S \simeq 65$ K auftreten.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen der thermischen Ausdehnung wurden von M. Kriener mit dem Nullfeld-Dilatometer *TADNull* an Einkristallen durchgeführt, die im Zonenschmelzverfahren hergestellt wurden. Der Einkristall mit $x = 0.5$ wurde von O. Friedt an der Universität Paris-Sud hergestellt, die übrigen Einkristalle ($x = 0.2, 0.62$ und 1) wurden von S. Nakatsuji an der Kyoto University gezogen. Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen, die bereits in Ref. [136] veröffentlicht wurden. Die Messungen wurden parallel (links) und senkrecht (rechts) zur c -Achse durchgeführt. In der tetragonalen Struktur ($x = 1, 0.62$ und 0.5) liefert dies bereits ausreichende Informationen, in der orthorhombischen Struktur von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wäre es hingegen wünschenswert, die beiden planaren orthorhombischen Achsen separat zu vermessen. Dies scheitert jedoch an der starken Verzwillingung der Kristalle [18, 119], weshalb die Messung der thermischen Ausdehnung nur eine Mittelung über die beiden orthorhombischen Achsen zeigt⁵. In Abb. 5.7 ist oben jeweils der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ und unten die relative Längenänderung $\Delta L/L$ gezeigt.

Im Tieftemperaturbereich $T < 30$ K zeigen alle vier Proben beim Abkühlen ein ähnliches, anomales Verhalten, es kommt zu einer deutlichen Verkürzung der

⁵Es hat sich im Nachhinein herausgestellt, dass der vorliegende $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ -Kristall C389 doch unverzwilligt ist [86]. Da bei den Messungen jedoch nur zwischen $\parallel c$ und $\perp c$ unterschieden wurde und die Orientierung der a - und b -Achse nicht bekannt war, wurde höchst wahrscheinlich trotzdem über eine, allerdings nicht gleichwertige Mischung von a - und b -Achse gemessen. Die aus diesen Ergebnissen gefolgerten Aussagen werden dadurch jedoch nicht beeinträchtigt.

c -Achse und einer Expansion der Kristalle senkrecht zur c -Achse. Mittels Röntgendiffraktion konnte für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ gezeigt werden, dass sich in der orthorhombischen Struktur sowohl die a - als auch die b -Achse zu tiefen Temperaturen hin deutlich ausdehnen[136]. Die daraus resultierende Tieftemperatur-Anomalie der thermischen Ausdehnung wird für abnehmende Sr-Konzentrationen zwischen $x = 1$ und $x = 0.2$ größer und tritt für $x = 0.2$ mit Abstand am deutlichsten hervor. Diese Anomalien sind somit sowohl in der Phase mit reiner Rotationsverzerrung $x > 0.5$ ($I4_1/acd$) als auch in der Phase mit der zusätzlichen Verkipfung der Oktaeder $x < 0.5$ ($d\text{-}Pbca$) präsent, wobei jedoch die Oktaederverkipfung offenbar eine deutliche Verstärkung dieses anomalen Verhaltens bewirkt.

Bei höheren Temperaturen $T > 30$ K zeigt die thermische Ausdehnung sowohl parallel als auch senkrecht zur c -Achse für die Proben mit bzw. ohne zusätzliche Verkipfung der Oktaeder ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Bei reiner Rotationsverzerrung, also in der $I4_1/acd$ -Phase ($x > 0.5$), zeigt die c -Achse eine anomale, negative Ausdehnung. Nach Abschnitt 2.2 bedeutet eine negative thermische Ausdehnung stets, dass die Entropie unter Druck zunimmt. Da die $d\text{-}Pbca$ -Phase mit verkippten Oktaedern eine kürzere c -Achse aufweist[119], könnte die negative thermische Ausdehnung der c -Achse in der $I4_1/acd$ -Phase darauf zurückzuführen sein, dass uniaxialer Druck auf die c -Achse die statische Verkipfung der Oktaeder stabilisiert und somit das System in Richtung des strukturellen Übergangs in die $d\text{-}Pbca$ -Phase treibt, was wiederum zu einer Zunahme der Entropie unter Druck führt⁶[136]. In der Phase mit statischer Verkipfung der Oktaeder ($d\text{-}Pbca$) beobachtet man oberhalb der Tieftemperatur-Anomalie eine normale, monoton steigende, positive Ausdehnung der c -Achse.

Anzumerken ist, dass der für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ aus dem Auftreten der Überstrukturreflexe der Oktaederkipfung postulierte strukturelle Phasenübergang bei $T_S \simeq 65$ K nicht mit einer Anomalie in den $\alpha(T)$ -Kurven korreliert. Während allerdings für $x = 0.62$ und 1 die für die $I4_1/acd$ -Phase charakteristische negative thermische Ausdehnung der c -Achse gleich oberhalb der Tieftemperatur-Anomalie einsetzt, tritt für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ der Vorzeichenwechsel des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erst deutlich später, eben gerade bei etwa 65 K auf (vgl. Abb. 5.7).

Senkrecht zur c -Achse beobachtet man in beiden Phasen eine positive Ausdehnung, in der Phase mit zusätzlicher Oktaederkipfung fällt diese jedoch deutlich kleiner aus, was auf die orthorhombische Aufspaltung in dieser Phase zurückgeführt werden kann. Tatsächlich konnten mittels Röntgenbeugung die beiden orthorhombischen Achsen a und b unabhängig voneinander untersucht werden und man beobachtet zu höheren Temperaturen $T > 60$ K hin eine Verkürzung der

⁶Dies ist letztlich gleichbedeutend mit der Tatsache, dass die entsprechende Phononenmode der Oktaederkipfung unter Druck weich wird.

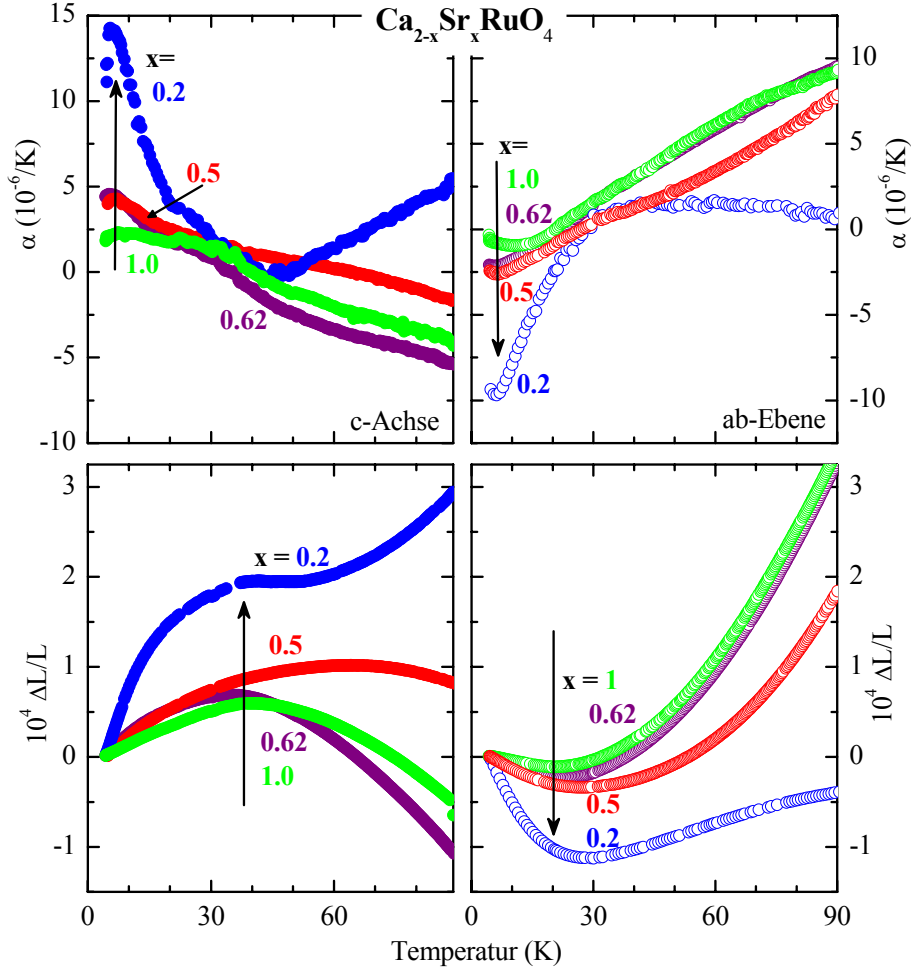


Abbildung 5.7.: Messung der thermischen Ausdehnung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $x = 0.2, 0.5, 0.62$ und 1 parallel (links) und senkrecht (rechts) zur c -Achse. In den beiden oberen Diagrammen ist $\alpha(T)$ aufgetragen, die beiden unteren Diagramme zeigen die relative Längenänderung $\Delta L(T)/L$ jeweils parallel und senkrecht zur c -Achse. Die Pfeile zeigen jeweils in die Richtung abnehmender Sr-Konzentration x . Die Daten stammen aus Messungen von M. Kriener und wurden bereits in der Teilpublikation [136] veröffentlicht.

a -Achse und eine Elongation der b -Achse[136], was bedeutet, dass die orthorhombische Aufspaltung mit steigender Temperatur abnimmt. Wie bereits erwähnt, wurde für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ die thermische Ausdehnung senkrecht zur c -Achse entlang einer Richtung gemessen, deren Orientierung in Bezug auf die orthorhombi-

sche a - und b -Achse unbekannt ist. Höchst wahrscheinlich wurde dabei also eine Mischung von a - und b -Achse gemessen, was bedeutet, dass sowohl eine wachsende als auch eine schrumpfende Achse zur Längenänderung beitragen, was netto zu einem reduzierten mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ führt.

Während das Verhalten der thermischen Ausdehnung bei höheren Temperaturen wie gerade erläutert auf strukturelle Effekte zurückgeführt werden kann, müssen die $\alpha(T)$ -Anomalien bei tiefen Temperaturen elektronischen Ursprungs sein. Die Anomalien liegen unterhalb von 25 K, was einen anomalen, phononischen Grüneisen-Parameter als Ursache ausschließt, da keine optischen Phononen unterhalb von 10 meV existieren[136]. Im Gegensatz dazu wird der elektronische Grüneisen-Parameter bei tiefen Temperaturen ungewöhnlich groß[22–24]. Die Verkürzung der c -Achse und das simultane Anwachsen von a - und b -Achse weist somit auf eine Stauchung der RuO_6 -Oktaeder bei tiefen Temperaturen als Folge einer Jahn-Teller-artigen Kopplung zwischen der orbitalen Besetzung und dem strukturellen Freiheitsgrad hin.

In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, für das diese $\alpha(T)$ -Anomalien am ausgeprägtesten sind, zeigt $\alpha_c(T)$ [$\alpha_{ab}(T)$] ein Maximum [Minimum] bei etwa 6 K, das mit Anomalien der elektrischen und magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen korreliert. Die Stauchung der Oktaeder geht einher mit der deutlichen Reduktion des elektrischen Widerstands $\rho_{ab}(T)$ in der ab -Ebene unterhalb von etwa 8 K [21]. Die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ erreicht ebenfalls bei 8 K ein Maximum und fällt zu tieferen Temperaturen hin ab[20]. Nakatsuji *et al.* führen das Absinken des Widerstands $\rho_{ab}(T)$ beim Abkühlen unterhalb von 8 K auf die Bildung einer kurzreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung zurück, die zu einer Reduktion inelastischer Streuprozesse führt. Mit der Stabilisierung antiferromagnetischer Korrelationen kann auch die reduzierte magnetische Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen erklärt werden[20]. Desweiteren durchläuft auch der Linearterm der spezifischen Wärme $\gamma = \frac{c_p}{T}$ als Funktion der Temperatur ein Maximum bei etwa 5 K[22–24]. Messungen des Hall-Effekts von L. Galvin *et al.* zeigen zudem, dass auch die Hall-Konstante als Funktion der Temperatur bei etwa 10 K von einem positiven zu einem negativen Vorzeichen wechselt[123]. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die strukturelle Tieftemperatur-Anomalie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf einen elektronischen Übergang mit einer charakteristischen Temperaturskala in der Größenordnung von 10 K zurückzuführen ist.

Diese strukturellen Effekte können als Beleg dafür gewertet werden, dass es in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei tiefen Temperaturen zu einer Temperatur-getriebenen orbitalen Umbesetzung kommt. Die Stauchung der Oktaeder führt zu einer energetischen Absenkung des aus den d_{xy} -Orbitalen gebildeten γ -Bands relativ zu dem α - und β -Band, was zu einem Transfer von Elektronen aus dem α - und β -Band in das planare γ -Band führt.

Eine starke Zunahme der Stauchung der RuO_6 -Oktaeder beobachtet man auch

in reinem Ca_2RuO_4 beim Übergang in die isolierende Phase⁷. Innerhalb dieser isolierenden Phase nimmt die Stauchung der Oktaeder kontinuierlich zu, bis schließlich eine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung einsetzt und die Stauchung der Oktaeder sättigt[18]. Die Korrelation zwischen der in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ beobachteten strukturellen Anomalie und dem Absinken der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zu tiefen Temperaturen hin sowie die Parallelen zu den strukturellen Effekten in Ca_2RuO_4 deuten auch für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf eine enge Verknüpfung zwischen der Stauchung der RuO_6 -Oktaeder und der Stabilisierung antiferromagnetischer Korrelationen hin. In diesem Sinne sind die beobachteten strukturellen Änderungen kompatibel mit dem in Abschnitt 5.1.4 vorgestellten Modell von Fang *et al.*, nach dem der Besetzung des γ -Bandes die wesentliche Rolle bei der Etablierung antiferromagnetischer Korrelationen zufällt. Demnach kommt es also in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ mit sinkender Temperatur zu einer Stauchung der RuO_6 -Oktaeder, die wiederum zu einer Absenkung des γ -Bandes relativ zu α - und β -Band führt, was wiederum antiferromagnetische Korrelationen begünstigt, die ihrerseits zu einem Absinken der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen führen.

Bemerkenswerterweise liegt, wie in Abb. 5.7 zu erkennen ist, für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ die gleiche strukturelle Tieftemperatur-Anomalie, allerdings deutlich schwächer ausgeprägt, vor. Aber auch bei dieser Sr-Konzentration beobachtet man ein Absinken des planaren Widerstands $\rho_{ab}(T)$ unterhalb von etwa 8 K [21]. Der Linearterm $\frac{c_p}{T}$ zeigt einen vergleichbar starken Anstieg zu tiefen Temperaturen hin, anstelle eines Maximums in der $\frac{c_p(T)}{T}$ -Kurve, wie für $x = 0.2$ beobachtet, liegt jedoch ein monotoner Anstieg von $\frac{c_p}{T}$ zu tiefen Temperaturen hin vor und unterhalb von etwa 1 K sättigt $\frac{c_p}{T}$ bei etwa 255 J/(mol · K²)[22–24]. Auch die magnetische Suszeptibilität zeigt einen monotonen Anstieg bis hin zu tiefsten Temperaturen[21, 93]. Möglicherweise tritt in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ der gleiche elektronische Übergang wie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf, jedoch mit einer durch die höhere Sr-Konzentration deutlich reduzierten Temperaturskala[23, 136], was bedeutet, dass die antiferromagnetischen Korrelationen bzw. die Stauchung der Oktaeder bereits bei sehr niedrigen Temperaturen destabilisiert werden. Denkbar ist, dass die bei $x = 0.5$ einsetzende Verkipfung der Oktaeder, die bei Verringerung der Sr-Konzentration von $x = 0.5$ auf 0.2 deutlich zunimmt, zu einer Stabilisierung der antiferromagnetischen

⁷Dies steht zunächst im Widerspruch zu der für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ beobachteten Korrelation zwischen der Stauchung der Oktaeder und dem Absinken des elektrischen Widerstands $\rho_{ab}(T)$ in der ab -Ebene. Allerdings fallen die strukturellen Effekte in Ca_2RuO_4 stärker aus, so dass auch das γ -Band stärker abgesenkt wird. Die in Abschnitt 5.1.4 vorgestellten Modelle gehen für Ca_2RuO_4 übereinstimmend von einem vollbesetzten γ -Band aus, während das Absinken des elektrischen Widerstands $\rho_{ab}(T)$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zu tiefen Temperaturen hin auf die aus einer kurzreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung resultierenden Reduktion von Streuprozessen zurückgeführt werden kann[20].

schen Korrelationen führt. Es überrascht, dass diese Tieftemperatur-Anomalien, wenn auch in nochmals deutlich abgeschwächter Form, auch bei den noch höheren Sr-Konzentrationen $x = 0.62$ und $x = 1$ beobachtet werden können. Einen genaueren Einblick in diese Zusammenhänge zwischen strukturellem und magnetischem Freiheitsgrad gestatten die in den folgenden Abschnitten vorgestellten und diskutierten Messungen der thermischen Ausdehnung im Magnetfeld.

5.3. Der metamagnetische Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$

5.3.1. Strukturelle Aspekte des metamagnetischen Übergangs

Zur Analyse der strukturellen Aspekte des Metamagnetismus sowie der im vorigen Abschnitt diskutierten Zusammenhänge zwischen Struktur und Magnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ wurden an einem Kristall mit dem Sr-Gehalt $x = 0.2$ die thermische Ausdehnung in Magnetfeldern unterhalb und oberhalb des kritischen Feldes sowie die Magnetostriktion untersucht. Zunächst wurden diese Messungen mit dem TADMS-Dilatometer durchgeführt, wobei der Messbereich jedoch auf Temperaturen oberhalb von 3 K beschränkt ist. Es handelt sich dabei um die Daten, die bereits in der Teilveröffentlichung [136] publiziert wurden. Nach der Fertigstellung des neuen Tieftemperaturdilatometers *TADHeliox*[52] wurden diese Messungen an $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zu tieferen Temperaturen bis 0.3 K ausgeweitet.

Abbildung 5.8 zeigt die Magnetostriktion der c -Achse von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ mit $H \perp c$ und $H \parallel c$. Im oberen Teil ist die relative Längenänderung der c -Achse $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L(H) - L(0)}{L(0)}$ und im unteren Teil die Magnetfeld-Ableitung $\lambda = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial H}$ gezeigt. Es liegt eine starke magnetoelastische Kopplung vor. Für beide Feldorientierungen tritt am metamagnetischen Übergang eine deutliche Ausdehnung der c -Achse auf. Das kritische Feld des metamagnetischen Übergangs weist eine starke Anisotropie sowohl innerhalb der ab -Ebene als auch senkrecht dazu auf. Nach Nakatsuji *et al.* tritt der Übergang für $H \parallel [110]$ bei etwa 2.3 T und für $H \parallel c$ bei 6 T auf[22]. Auf Grund der Anisotropie der Suszeptibilität wäre zu erwarten, dass er für $H \parallel [1\bar{1}0]$ bei noch höheren Magnetfeldern auftritt⁸. Balicas *et al.*[122] sehen im Magnetwiderstand tatsächlich auch für eine bestimmte Orientierung ($H \parallel [010]$) eine Anomalie bei noch höheren Temperaturen. Es ist allerdings unklar, ob bei dieser Bezeichnung der kristallographischen Richtungen die gleiche Aufstellung wie bei Nakatsuji *et al.* zugrunde liegt. Nach den vorliegenden Ergebnissen wäre zu erwarten, dass die $[010]$ -Richtung von Balicas *et al.* der $[1\bar{1}0]$ -Richtung von Nakatsuji *et al.* entspricht.

Für $H \parallel c$ stimmt die Lage der Magnetostriktionsanomalie bei 5.7 T mit dem Ergebnis der Magnetisierungsmessungen von Nakatsuji *et al.* überein (vgl. Abb. 5.8

⁸Die Bezeichnung der Richtungen bezieht sich auf die $Pbca$ -Einheitszelle.

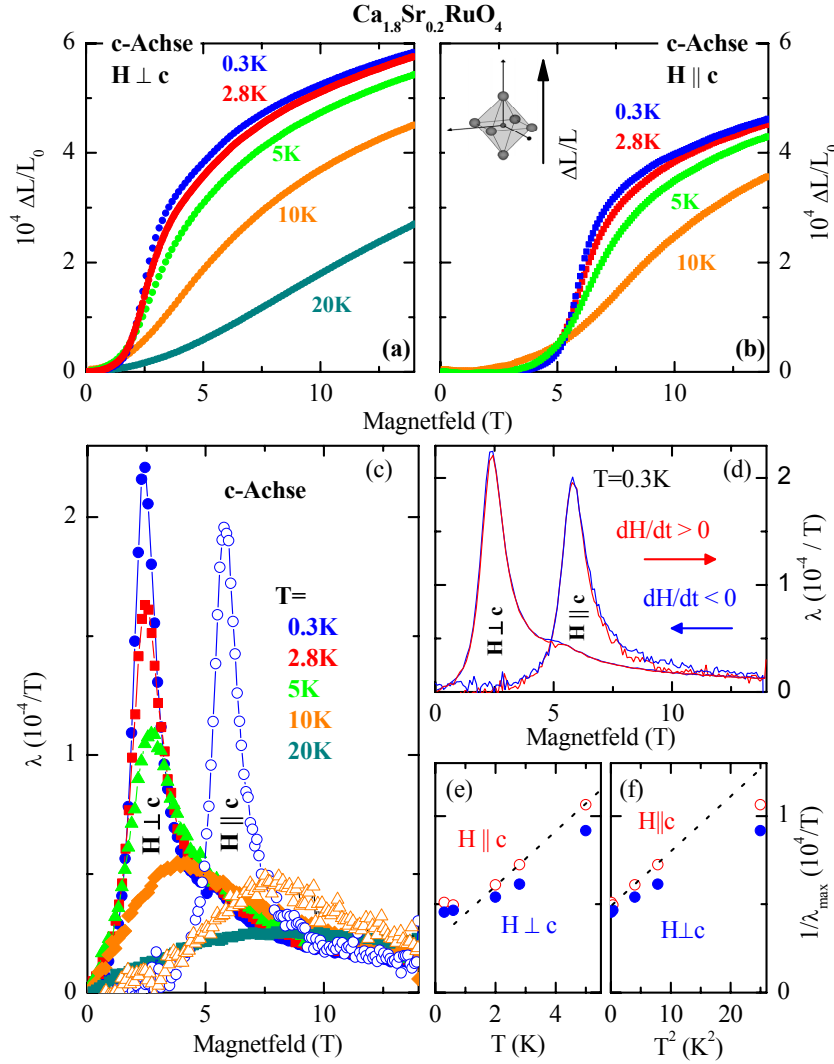


Abbildung 5.8.: Magnetostraktion $\Delta L(H)/L_0$ der c -Achse von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, gemessen in Magnetfeldern parallel (a) und senkrecht (b) zur c -Achse (vgl. Text). In (c) ist die Ableitung $\lambda(H) = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial H}$ für die c -Achse im Magnetfeld für ausgewählte Messungen mit $dH/dt > 0$ aufgetragen und (d) zeigt einen Vergleich von $\lambda(H)$ für Messungen mit $dH/dt > 0$ und $dH/dt < 0$. Unten rechts ist die inverse Peakhöhe $1/\lambda_{\max}$ der $\lambda(H)$ -Anomalien am metamagnetischen Übergang gegen T bzw. T^2 aufgetragen. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit S. Stark durchgeführt.

und [22]). Bei der Magnetostruktionsmessung mit $H \perp c$ ist die genaue Orientierung des Feldes relativ zu a - und b -Achse nicht bekannt. Jedoch stimmt auch hier die Lage der Magnetostruktionsanomalie bei 2.4 T sehr gut mit dem Ergebnis von von Nakatsuji *et al.* überein, so dass eine Orientierung des Magnetfeldes entlang der [110]-Richtung anzunehmen ist.

Neben der erwarteten Anisotropie des kritischen Feldes des metamagnetischen Übergangs zeigt sich, dass auch die Größe der Magnetostruktion anisotrop ist. Für $H \perp c$ tritt eine stärkere Ausdehnung der c -Achse auf als für $H \parallel c$.

Da das Einsetzen der Verkipfung der RuO_6 -Oktaeder mit einer deutlichen Reduktion der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen korreliert und der Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ nur in der Struktur mit Oktaederverkipfung auftritt, liegt es zunächst nahe, diese Ausdehnung entlang der c -Achse beim metamagnetischen Übergang auf einen reduzierten Kippwinkel der Oktaeder in der Hochfeldphase zurückzuführen. Nach Friedt *et al.* [18, 119] beträgt für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei einer Temperatur von 10 K der Kippwinkel der Ru–O(2)-Bindung relativ zur c -Achse 5.59° und die Länge dieser Bindung ist 2.060 Å. Aus diesen Daten erhält man für eine vollständige Unterdrückung der Oktaederkip-
pung

$$c(\theta = 0^\circ) = 2.060 \text{ Å} \quad (5.1)$$

$$c(\theta = 5.59^\circ) = 2.060 \text{ Å} \cdot \cos 5.59^\circ = 2.050 \text{ Å} \quad (5.2)$$

$$\frac{\Delta c}{c(\theta = 5.59^\circ)} = \frac{2.060 - 2.050}{2.050} = 5 \cdot 10^{-3}. \quad (5.3)$$

Dabei sind $c(\theta = 0^\circ)$ und $c(\theta = 5.59^\circ)$ die jeweiligen Projektionen der Ru–O(2)-Bindungslänge auf die c -Achse und $\frac{\Delta c}{c(\theta=5.59^\circ)}$ die bei einem vollständigen Aufrichten der Oktaeder erwartete relative Längenänderung der c -Achse. Diese liegt mit $\frac{\Delta c}{c} = 5 \cdot 10^{-3}$ etwa eine Größenordnung über dem Ergebnis der Magnetostruktionsmessung von $\frac{\Delta c}{c} \approx 6 \cdot 10^{-4}$. Damit kann eine vollständige Unterdrückung der Oktaederkip-
pung beim metamagnetischen Übergang ausgeschlossen werden.

Tatsächlich zeigt eine Untersuchung des Überstrukturefflexes der Oktaederkip-
pung mittels Neutronenstreuung von P. Steffens, dass der Kippwinkel nur um etwa 3% zurück geht [120, 136]. Dies entspricht einer relativen Längenänderung der c -Achse von etwa $\frac{\Delta c}{c} \approx 3 \cdot 10^{-4}$. Offenbar ist also nur ein Teil der Elongation der c -Achse auf die Änderung des Kippwinkels der Oktaeder zurückzuführen. Die Strukturuntersuchung mittels Neutronenstreuung zeigt, dass im Magnetfeld zusätzlich sowohl die a -Achse als auch die b -Achse kürzer werden. Ein Blick auf die Ru–O-Bindungslängen zeigt, dass dieser strukturelle Effekt auf eine Streckung der RuO_6 -Oktaeder zurückgeführt werden kann. Der Abstand zwischen dem Ru-Ion und dem Apex-Sauerstoff O(2) wächst, während er innerhalb der Basalebene zu den Sauerstoffatomen O(1) kleiner wird [136]. Offenbar kommt es also am me-

tamagnetischen Übergang nur zu einer leichten Unterdrückung der Verkipfung der Oktaeder von etwa 3%. Dafür werden aber die beim Abkühlen im Nullfeld gestauchten Oktaeder im Magnetfeld wieder länger. Nach der Diskussion des Zusammenhangs zwischen Struktur und orbitaler Besetzung aus Abschnitt 5.2 kann die Elongation der Oktaeder mit einem Transfer von Elektronen aus dem planaren γ -Band in das α - und β -Band durch das Magnetfeld in Verbindung gebracht werden. Dies unterstreicht die essentielle Rolle, die der Verzerrung der Oktaeder und damit der orbitalen Besetzung des γ -Bandes bei der Stabilisierung antiferromagnetischer Korrelationen zufällt.

Im unteren Teil von Abb. 5.8 ist die Ableitung der Magnetostriktion $\lambda = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L(H)}{\partial H}$ gezeigt. Gut zu erkennen ist, dass die mit dem metamagnetischen Übergang verbundene Anomalie in der Magnetostriktion zu tiefen Temperaturen hin deutlich schärfer wird, der Maximalwert λ_{max} steigt von etwa $0.6 \cdot 10^{-4}/T$ bei 10 K auf etwa $2.2 \cdot 10^{-4}/T$ bei 0.3 K, was nahezu einem Faktor 4 entspricht. Allerdings zeigt sich bei der Auftragung von $1/\lambda_{\text{max}}$ gegen die Temperatur in Abb. 5.8(e)&(f), dass bei tiefen Temperaturen eine Sättigung von $1/\lambda_{\text{max}}$ einsetzt, was eine Divergenz der Amplitude für $T \rightarrow 0$ und damit einen Phasenübergang 1. Ordnung bei $H = H_c$ für $T \rightarrow 0$ K unwahrscheinlich erscheinen lässt. Unterhalb von etwa 3 K folgt $1/\lambda_{\text{max}}$ einem $T^2 + b$ -Verlauf, wobei b der von Null verschiedene Achsenabschnitt ist. Weiterhin bleibt festzuhalten, dass die Magnetostriktion am metamagnetischen Übergang keine messbare Hysterese aufweist. Abbildung 5.8(d) zeigt einen Vergleich der Magnetostriktion von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei $T = 0.3$ K, gemessen mit zunehmender ($dH/dt > 0$) und abnehmender ($dH/dt < 0$) Feldstärke für die beiden unterschiedlichen Orientierungen des Magnetfeldes. Die Kurven der Messungen mit positiver und negativer Feldrate fallen jeweils zusammen und geben keinen Hinweis auf eine Hysterese am metamagnetischen Übergangs. Allerdings kann auch die intrinsische Inhomogenität eines dotierten Systems zu einer Ausschmierung eines im homogenen System hysteretischen, diskontinuierlichen Übergangs führen, wodurch Hysterese-Effekte überdeckt werden. Insofern steht die fehlende Hysterese nicht im Widerspruch zu dem von Sigrist *et al.* vorgeschlagenen Szenario für den Metamagnetismus (vgl. Abschnitt 5.1.2), in dem die Perkolation unterschiedlich orbital geordneter Domänen zu dem metamagnetischen Übergang führt[121].

Abbildung 5.9 zeigt die Messung der thermischen Ausdehnung α_c entlang der c -Achse von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern $H||c$. Oben links ist der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_c(T)$ und oben rechts die relative Längenänderung $\Delta L/L$ gezeigt. Die im vorigen Abschnitt diskutierte $\alpha(T)$ -Anomalie bei tiefen Temperaturen wird mit zunehmendem Magnetfeld zunächst schärfer und schiebt zu tieferen Temperaturen. Beim kritischen Feld $H_c \simeq 5.7$ T des metamagnetischen Übergangs verschwindet diese Anomalie und erscheint für Magnetfelder $H > H_c$ wieder mit umgekehrtem Vorzeichen. Die anomale Verkürzung der c -Achse beim Abkühlen in

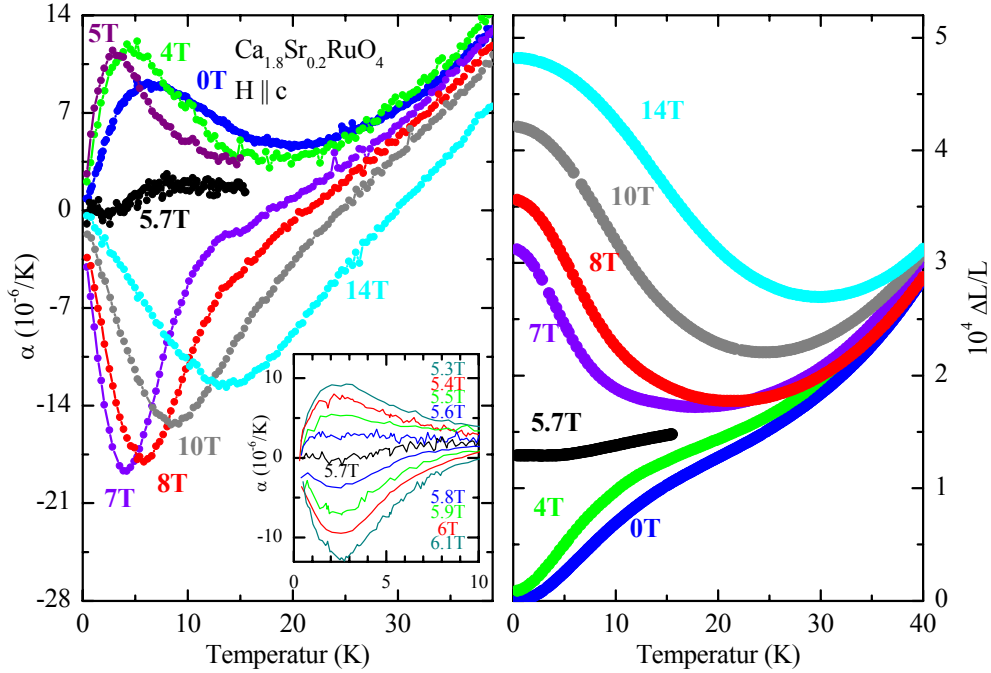


Abbildung 5.9.: Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ parallel zur c -Achse in longitudinal angelegtem Magnetfeld. Links ist der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_c(T)$ und rechts die relative Längenänderung $\Delta L/L$ für Magnetfelder deutlich oberhalb und unterhalb sowie genau am metamagnetischen Übergang bei $H_c = 5.7$ T gezeigt. Der Inset zeigt das Ergebnis der $\alpha(T)$ -Messungen in der direkten Umgebung des metamagnetischen Übergangs. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit S. Stark durchgeführt.

Magnetfeldern $H < H_c$ geht damit über in eine anomale Ausdehnung der c -Achse beim Abkühlen in Magnetfeldern $H > H_c$. Dieser Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Anomalie genau am metamagnetischen Übergang deutet auf einen Wechsel des Grundzustands am metamagnetischen Übergang hin. Während die strukturellen Effekte im Nullfeld wie in Abschnitt 5.2 beschrieben auf eine Änderung der orbitalen Besetzung zu Gunsten des γ -Bandes hindeuten, wodurch antiferromagnetische Korrelationen begünstigt werden, tritt im Magnetfeld genau der umgekehrte Effekt auf. Die Oktaeder werden beim Abkühlen gestreckt, wodurch das γ -Band energetisch angehoben und durch einen Transfer von Elektronen in das α - und das β -Band depopuliert wird.

Der Vorzeichenwechsel der $\alpha_c(T)$ -Anomalie erfolgt nicht sprunghaft, sondern findet über einen breiten Feldbereich um $H_c \simeq 5.7$ T statt, wie dem Inset in Abb. 5.9 zu entnehmen ist. Weiterhin fällt auf, dass die $\alpha_c(T)$ -Kurven in der unmittelba-

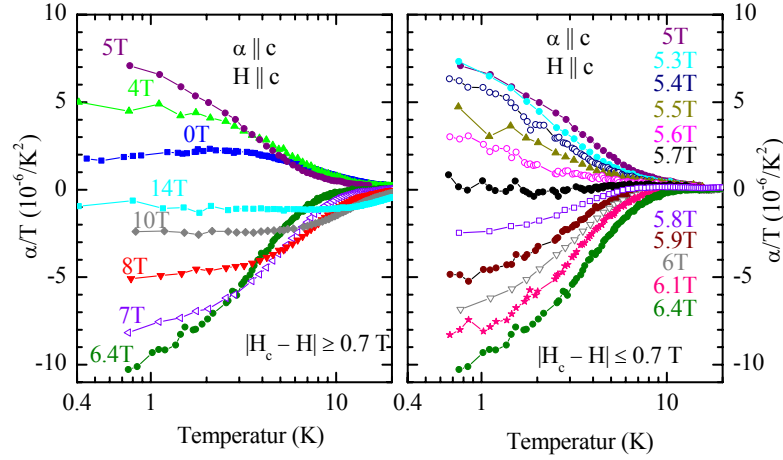


Abbildung 5.10.: Darstellung von $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf einer logarithmischen Temperaturskala, rechts in Magnetfeldern deutlich unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs bei $H_c = 5.7$ T und links in der direkten Umgebung des metamagnetischen Übergangs.

ren Umgebung $|H_c - H| < 0.4$ T des metamagnetischen Übergangs symmetrisch um die $\alpha_c(T)$ -Kurve bei 5.7 T liegen. Es liegt nahe, als Ursache für den kontinuierlichen Verlauf des Vorzeichenwechsels der $\alpha_c(T)$ -Anomalie die Inhomogenität des dotierten Systems anzunehmen, die dazu führt, dass in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Feldes positive und negative Beiträge zur thermischen Ausdehnung oberhalb und unterhalb des metamagnetischen Übergangs gemischt werden.

Abbildung 5.10 zeigt $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ in Magnetfeldern $|H| \gg H_c$ auf der linken Seite und in Magnetfeldern in der unmittelbaren Umgebung des metamagnetischen Übergangs $|H - H_c| < 1$ T auf der rechten Seite. Für $H = 0$ T nimmt $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ unterhalb von etwa 2 K einen konstanten Wert an, was einer linearen Temperaturabhängigkeit von $\alpha_c(T)$ entspricht und zusammen mit der charakteristischen T^2 -Abhängigkeit des elektrischen Widerstands bei tiefen Temperaturen [22] auf Fermi-Flüssigkeitsverhalten schließen lässt. Wird das Magnetfeld in Richtung des metamagnetischen Übergangs erhöht, so schrumpft der lineare Bereich in den $\alpha_c(T)$ -Kurven und bei $H = 5$ T zeigt $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ bis hinunter zu 0.5 K einen monotonen Anstieg, der jedoch auf der logarithmischen Skala eine Tendenz zur Sättigung bei noch tieferen Temperaturen erkennen lässt. Der Bereich, in dem $\alpha_c(T)$ lineares Verhalten zeigt, schrumpft mit steigender Feldstärke, ein divergierendes Verhalten bleibt für $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ jedoch aus. Zwischen $H = 5$ T und $H = 7$ T erfolgt dann der bereits diskutierte, kontinuierliche Vorzeichenwechsel um den metamagnetischen

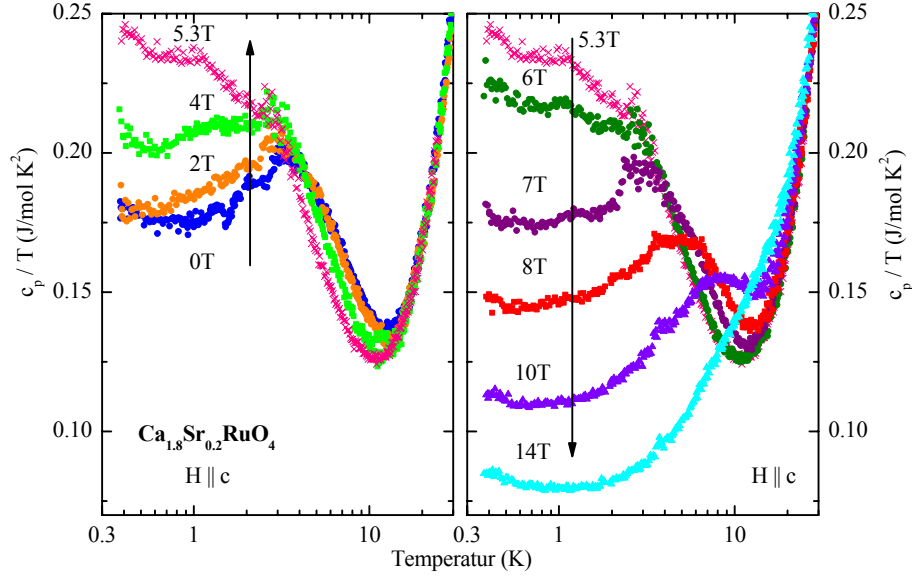


Abbildung 5.11.: Linearer Term der spezifischen Wärme $\frac{c_p(T)}{T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern parallel zur c -Achse auf einer logarithmischen Temperaturskala, links für Magnetfelder unterhalb des metamagnetischen Übergangs bei $H_c = 5.7$ T und rechts in Magnetfeldern oberhalb des metamagnetischen Übergangs. Die Daten stammen aus der Dissertation von T. Zabel und wurden bereits in dieser sowie in einer Teilpublikation dieser Arbeit veröffentlicht [23, 102].

Übergang herum. In diesem Bereich wird keine lineare Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung beobachtet. Erst jenseits von 7 T treten wieder Bereiche auf, in denen $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ konstante Werte annimmt und somit wieder eine lineare Temperaturabhängigkeit vorliegt.

5.3.2. Spezifische Wärme am metamagnetischen Übergang

Messungen der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ als Funktion der Temperatur in unterschiedlichen Magnetfeldern, zeigen eine deutliche Magnetfeldabhängigkeit des Linearkoeffizienten $\gamma(T) = \frac{c_p(T)}{T}$ bei tiefen Temperaturen [23, 102]. Wie in Abb. 5.11 zu sehen ist, steigt $\gamma(T)$ ohne angelegtes Magnetfeld unterhalb von 10 K zunächst zu tiefen Temperaturen deutlich an. Bei etwa 4 K läuft $\gamma(T)$ über ein breites Maximum und fällt bei weiterem Abkühlen wieder leicht ab. Dieses ungewöhnliche Maximum der $\gamma(T)$ -Kurve wird auch von Nakatsuji *et al.* beobachtet, bislang gibt es allerdings keine Erklärung für dieses Verhalten [22]. Beim Anlegen eines Magnetfeldes zeigt sich mit zunehmender Feldstärke zunächst eine deutliche

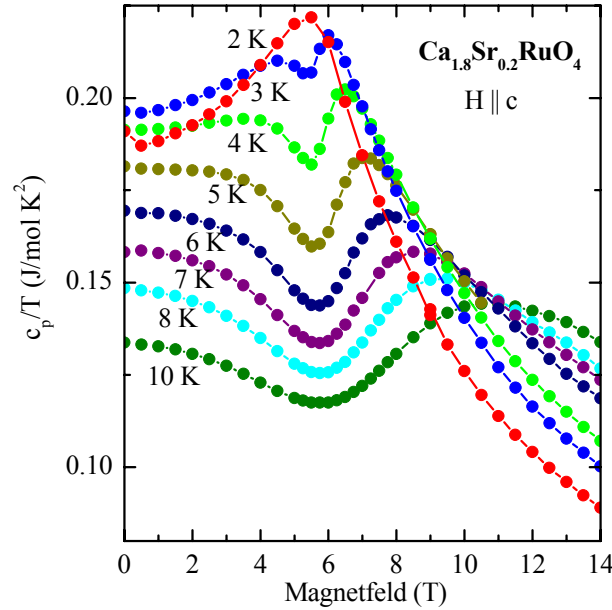


Abbildung 5.12.: Linearterm der spezifischen Wärme $\gamma(H) = \frac{c_p(T, H)}{T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern parallel zur c -Achse als Funktion des Magnetfeldes. Die $\gamma(H)$ -Kurven resultieren aus dem Umsortieren der Daten einer eigens zu diesem Zweck durchgeführten temperaturabhängigen Messung der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in unterschiedlichen Magnetfeldern (vgl. Text). Diese Messungen wurden von M. Kriener durchgeführt.

Erhöhung der Tieftemperaturwerte für $T < 3$ K. In Magnetfeldern nahe am metamagnetischen Übergang verschwindet das Maximum und es wird ein monotoner Anstieg von $\gamma(T)$ zu tiefen Temperaturen hin beobachtet. Bei weiterer Erhöhung des Magnetfeldes oberhalb des metamagnetischen Übergangs wird der Tieftemperaturbeitrag erneut deutlich reduziert und im Verlauf der $\gamma(T)$ -Kurven tritt wiederum ein Maximum auf, dessen Lage mit steigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen schiebt[23, 102].

Bei genauer Betrachtung dieser Daten erkennt man, dass sich die Magnetfeldabhängigkeit der $\gamma(T)$ -Werte mit steigender Temperatur umkehrt. Unterhalb von etwa 3 K liegt die bei 5.3 T, also in einem Magnetfeld nahe am metamagnetischen Übergang, aufgenommene Kurve oberhalb aller anderen Kurven. Bei höheren Temperaturen hingegen verläuft diese 5.3 T-Kurve unterhalb aller übrigen Kurven. Zur genaueren Analyse dieses Verhaltens wäre es interessant, die spezifische Wärme als Funktion der Magnetfeldes zu messen. Da sich diese Messoption jedoch bislang in keinem der vorhandenen Kalorimeter realisieren lässt, wurden temperaturabhängi-

ge Messungen in unterschiedlichen Magnetfeldern bis 14 T durchgeführt, bei denen jeweils um diskrete Temperaturen herum eine hohe Punktdichte aufgenommen wurde. Durch lineare Interpolation der Daten in der Umgebung bestimmter Temperaturen konnte so die spezifische Wärme für diskrete Punkte in der H – T -Ebene sehr genau bestimmt werden. Durch Umsortieren der Daten wurde auf diesem Weg die spezifische Wärme als Funktion des Magnetfeldes bei fester Temperatur bestimmt. Diese mit einem *PPMS* der Firma *Quantum Design* durchgeführten Messungen sind in Abb. 5.12 dargestellt. Das Magnetfeld wurde wie bei den in Abb. 5.11 gezeigten Messungen entlang der c -Richtung angelegt. Für $T = 2$ K zeigt $\gamma(H)$ als Funktion des Magnetfeldes ein Maximum am metamagnetischen Übergang bei $H_c \simeq 5.7$ T, das für höhere Temperaturen in zwei auseinander laufende Maxima übergeht, während am metamagnetischen Übergang in den $\gamma(H)$ -Kurven ein mit steigender Temperatur breiter werdendes lokales Minimum auftritt.

Dieses ungewöhnliche Verhalten des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme lässt sich phänomenologisch in einem einfachen *mean field*-Modell, bestehend aus zwei Zuständen mit einer magnetfeldabhängigen Energielücke qualitativ erstaunlich gut reproduzieren (vgl. Abb. 5.13a). Seien E_0 und E_1 die Energien der beiden Zustände und Δ die Energielücke im Nullfeld, dann gilt bei linearer Abnahme der Niveaufspaltung im Magnetfeld für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände

$$n_0(T, H) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\mu_B(\Delta - H)}{k_B T}\right)} \quad (5.4)$$

$$n_1(T, H) = \frac{\exp\left(-\frac{\mu_B(\Delta - H)}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\mu_B(\Delta - H)}{k_B T}\right)}. \quad (5.5)$$

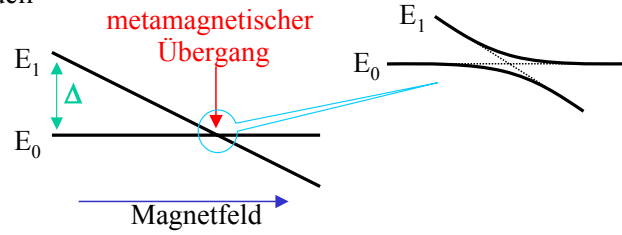
Für die Entropie dieses Systems gilt

$$S(T, H) = -[n_0(T, H) \ln n_0(T, H) + n_1(T, H) \ln n_1(T, H)]. \quad (5.6)$$

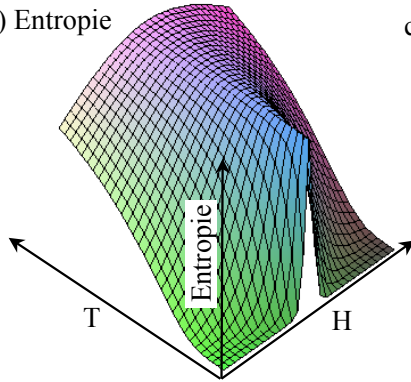
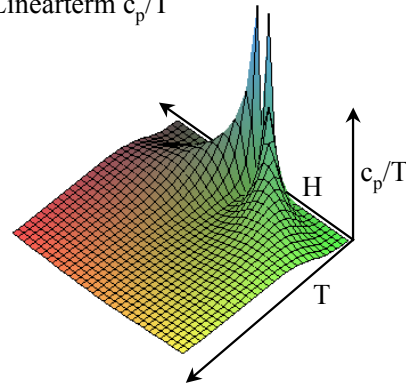
Übersetzt auf den metamagnetischen Übergang entsprechen die Besetzungswahrscheinlichkeiten in Gl. 5.4 der Wahrscheinlichkeit, innerhalb der Phase 1 einen Bereich zu finden, der sich in Phase 2 befindet. Dabei darf natürlich nicht übersehen werden, dass Phase 2 kein angeregter Zustand der Phase 1 und umgekehrt ist. Die Anregungen der jeweiligen Phase werden in dieser Beschreibung nicht berücksichtigt. Dennoch weist die "Entropielandschaft", die man aus diesem Modell erhält, die gleiche Phänomenologie auf, wie man sie für ein thermodynamisches System, das als Funktion eines externen Parameters zwischen zwei Instabilitäten hin und her getrieben wird⁹. Durch Differentiation der Entropie aus Gl. 5.6 nach

⁹Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Forderung $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ der

a) 2-Niveau-Modell



b) Entropie


 c) Linearterm c_p/T


d) thermische Ausdehnung

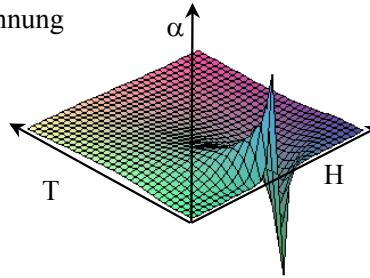


Abbildung 5.13.: Simulation der Entropie $S(T, H)$, des Linearterms der spezifischen Wärme $\frac{c_p(T, H)}{T}$ und der thermischen Ausdehnung $\alpha(T, H)$ als Funktion von Temperatur und Magnetfeld für ein Zwei-Niveau-System. (a) Verwendet wird ein Zwei-Niveau-System mit einem Magnetfeld-abhängigem Niveauabstand $E_1 - E_2 = \Delta - H$. Bei $H = \Delta$ kommt es zum Wechsel des Grundzustands (vgl. Text). (b) Entropie dieses Zwei-Niveau-Systems in der H - T -Ebene, der Wechsel des Grundzustands führt zu einem scharfen Peak in der Entropie bei tiefen Temperaturen. Durch Differentiation nach der Temperatur T erhält man aus der Entropie den Linearterm $c_p(T, H)/T$ (c) und durch Differentiation nach dem Druck p die thermische Ausdehnung $\alpha(T, H)$ (vgl. Text).

Planck'schen Formulierung des Nernst-Theorems lediglich bei einem nicht-entarteten Grundzustand erfüllt ist. Prominentes Beispiel für die Verletzung dieser Forderung ist das Ising-Modell für einen Antiferromagneten auf einem Dreiecksgitter[137].

der Temperatur erhält man

$$\frac{dS(T, H)}{dT} = \frac{c_p(T, H)}{T}. \quad (5.7)$$

In Abschnitt 5.3.3 wird gezeigt, dass die Grüneisen-Skalierung für spezifische Wärme und thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen erfüllt ist. Das bedeutet, dass die thermodynamischen Eigenschaften von einer einzigen Energieskala, in diesem Fall ist es das Übergangsfeld H_c des metamagnetischen Übergangs, dominiert werden. Demnach resultiert die Druckabhängigkeit im wesentlichen aus der Druckabhängigkeit dieser Energieskala. Die Druckabhängigkeit der Entropie kann daher durch

$$S = S\left(\frac{\Delta - H}{T}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta = \Delta(p) = \Delta - kp \quad (5.8)$$

angenähert werden. Durch Differentiation der Entropie aus Gl. 5.6 nach dem Druck p erhält man die thermische Ausdehnung.

Abbildung 5.13 zeigt die mit diesem Modell berechneten Verläufe der Entropie, des Linearterms der spezifischen Wärme $\frac{c_p(T, H)}{T}$ und der thermischen Ausdehnung $\alpha(T, H)$ in der H - T -Ebene. Im Falle eines diskontinuierlichen Wechsels des Grundzustands liegt in diesem einfachen Modell für $H = \Delta$ ein zweifach entarteter Grundzustand vor und die Entropie zeigt als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 0$ einen scharfen Peak, der bei endlicher Temperatur breiter wird. Aus diesem Verhalten der Entropie folgt eine verschwindende Temperaturabhängigkeit der Entropie genau bei $H = \Delta$, die zu einem lokalen Minimum für $\frac{c_p(T, H)}{T} = \frac{dS(T, H)}{dT}$ beim Wechsel des Grundzustands führt.

Anhand dieses einfachen *toy models* wird deutlich, dass das entscheidende Merkmal, welches zum Minimum in den $\frac{c_p(H)}{T}$ -Kurven beim Wechsel des Grundzustands bei $H = \Delta$ führt, die fehlende oder reduzierte Temperaturabhängigkeit der Entropie ist. Diese wird in dem oben skizzierten Modell durch den entarteten Grundzustand und die daraus resultierende endliche Entropie bei $T = 0$ realisiert. Diese Erhöhung der Entropie bei tiefen Temperaturen kann jedoch auch auf anderem Weg entstehen, beispielsweise durch Quantenfluktuationen in der Umgebung von $H = \Delta$. In dem oben skizzierten Modell entspricht dieser Fall einer Mischung der beiden Zustände E_0 und E_1 im Magnetfeld, wie in Abb. 5.13(a) dargestellt, aus der dann bei $H = \Delta$ ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden Grundzuständen folgt. Auch in diesem Fall manifestiert sich die verringerte Temperaturabhängigkeit der Entropie in einem Minimum der $\frac{c_p(H)}{T}$ -Kurven bei $H = \Delta$. Bei $T = 0$ unterscheiden sich diese beiden Szenarien, für endliche Temperaturen sollte es jedoch keine entscheidende Rolle spielen, ob bei $H = \Delta$ ein entarteter Grundzustand oder eine kleine Aufspaltung der Zustände vorliegt. In beiden Fällen ist

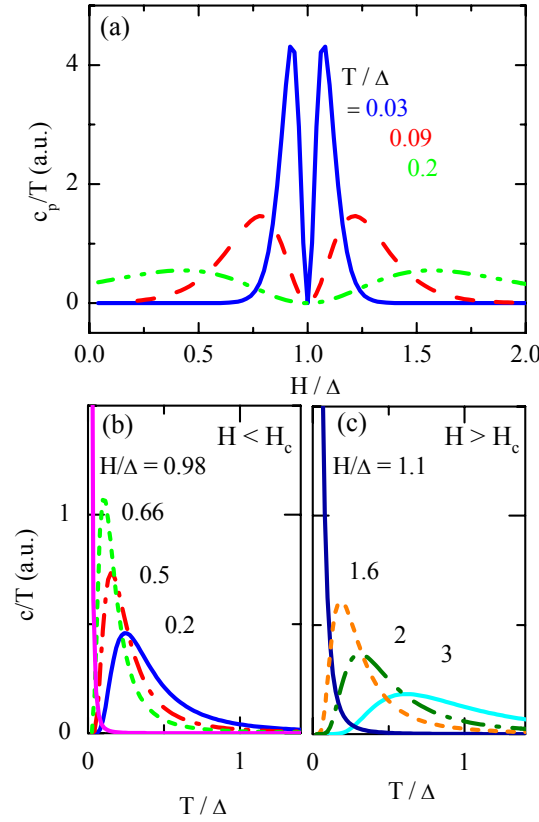


Abbildung 5.14.: Die Projektionen des Linearterms der spezifischen Wärme $\frac{c_p(T,H)}{T}$ eines Zwei-Niveau-Systems mit Magnetfeld-abhängigem Niveauabstand $\Delta - H$ auf die H -Achse (a) und die T -Achse (b & c) zeigen eine charakteristische Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit von c_p/T beim Wechsel des Grundzustands bei $H_c = \Delta$. In (b) sind dabei die $\frac{c_p(T)}{T}$ -Kurven für $H < H_c$ und in (c) die entsprechenden Kurven für $H > H_c$ gezeigt.

bei endlichen Temperaturen eine deutlich reduzierte Temperaturabhängigkeit der Entropie bei $H = \Delta$ zu erwarten.

Weiterhin erkennt man in Abb. 5.13d, dass auch das Verhalten der Tieftemperatur-Anomalien der thermischen Ausdehnung in diesem Modell reproduziert werden können. Insbesondere das unterschiedliche Vorzeichen der Anomalie für $H < \Delta$ und $H > \Delta$ und das Verschwinden der Anomalie ist deutlich zu sehen.

Die in Abb. 5.14a erkennbaren charakteristischen Doppelmaxima im $\frac{c_p(H)}{T}$ -Verlauf werden mit steigender Temperatur zunehmend breiter und laufen auseinander. Dieses Verhalten zeigen auch die in Abb. 5.12 dargestellten Messdaten.

Bei tiefen Temperaturen jedoch geht das lokale Minimum am metamagnetischen Übergang in ein Maximum über, was möglicherweise auf die Überlagerung der beiden verbreiterten, zusammenlaufenden Maxima beiderseits des metamagnetischen Übergangs zurückzuführen ist.

In Abb. 5.14b findet sich auch das temperaturabhängige Verhalten von $\frac{c_p(T)}{T}$ in unterschiedlichen Magnetfeldern wieder, das man bei $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ beobachtet (vgl. Abb. 5.11). Während die $\frac{c_p(T)}{T}$ -Kurven in Magnetfeldern oberhalb und unterhalb des metamagnetischen Übergangs ein lokales Maximum bei endlichen Temperaturen aufweisen, liegt für Magnetfelder in der Nähe des metamagnetischen Übergangs ein monotoner Anstieg von $\frac{c_p(T)}{T}$ bis zu tiefsten Temperaturen hin vor.

Mit Blick auf die gerade geschilderten Parallelen lässt sich das ungewöhnliche Verhalten von $\frac{c_p(T)}{T}$, das man bei $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ beobachtet, auf eine am metamagnetischen Übergang stark erhöhte Entropie bei tiefen Temperaturen zurückführen.

5.3.3. Vergleich von thermischer Ausdehnung & spezifischer Wärme

Ein Vergleich der elektronischen Anteile zur thermischen Ausdehnung und zur spezifischen Wärme als Funktion des Magnetfeldes fördert auffällige Parallelen in der Umgebung des metamagnetischen Übergangs zu Tage. Abbildung 5.15 zeigt (a) den Betrag $\frac{|\alpha|}{T}$ und (b) den Linearterm $\frac{c_p}{T}$ als Funktion des Magnetfeldes sowie (c) die Lage der Anomalien von α und $\frac{c_p}{T}$ in der H - T -Ebene. Aus dem Vorzeichenwechsel der thermischen Ausdehnung am metamagnetischen Übergang bei $H_c \simeq 5.7$ T resultiert in der Auftragung des Betrages $\frac{|\alpha|}{T}$ gegen H ein Minimum, dessen Lage mit dem Minimum von $\frac{c_p}{T}$ zusammenfällt. Dies war soweit zu erwarten, da beide Anomalien, der Vorzeichenwechsel von $\alpha(H)$ und das Minimum der $\frac{c_p}{T}$ -Kurven, auf den metamagnetischen Übergang zurückgeführt werden. Aber auch abseits des Minimums ist der Verlauf der $\frac{|\alpha(H)|}{T}$ - und $\frac{c_p(H)}{T}$ -Kurven in Abb. 5.15 sehr ähnlich, sogar die Asymmetrie der Höhe der Maxima oberhalb und unterhalb des metamagnetischen Übergangs tritt in beiden Kurven in gleicher Weise auf. Ein unterschiedliches Verhalten beobachtet man jedoch unterhalb von 2 K, wenn das lokale Minimum von $\frac{c_p(H)}{T}$ am metamagnetischen Übergang in ein Maximum übergeht. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich jedoch leicht verstehen: Während im Fall der thermischen Ausdehnung mit abnehmender Temperatur zwei Anomalien mit unterschiedlichem Vorzeichen zusammenlaufen, überlagern sich im Fall von $\frac{c_p(H)}{T}$ zwei Maxima, die auf Grund ihrer Verbreiterung das Minimum überdecken.

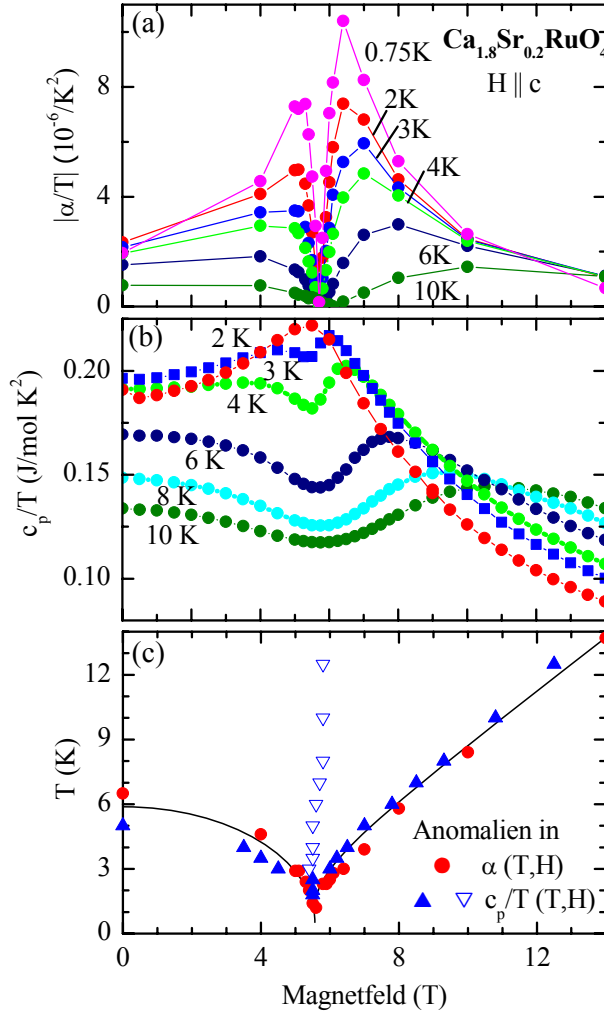


Abbildung 5.15.: Vergleich der thermischen Ausdehnung und des Linearterms der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ als Funktion des Magnetfeldes. In (a) ist der Betrag $\frac{|\alpha(H,T)|}{T}$ und in (b) $\frac{c_p(H,T)}{T}$ gegen das Magnetfeld aufgetragen. Tafel (c) zeigt die Lage der Extremwerte von $\alpha(H,T)$ und $c_p(H,T)$ in der H - T -Ebene (vgl. Text).

Mathematisch entspricht dies:

$$\begin{aligned} &\text{Für } a < 0, b > 0 \text{ und } |a| = |b| \\ &\text{gilt } |a| + |b| = 2|a| = 2b, \\ &\text{aber } |a + b| = 0 \end{aligned}$$

Wie in Abb. 5.15c zudem gut zu erkennen ist, stimmt auch die Lage der $\alpha(T)$ - und $c_p(H)$ -Anomalien in der H - T -Ebene gut überein. Im Falle der thermischen Ausdehnung wurde jeweils die Lage des Extremums der entsprechenden $\alpha(T)$ -Kurven eingezeichnet (\bullet). Für $H < H_c$ handelt es sich dabei um das Maximum und für $H > H_c$ um das Minimum der $\alpha(T)$ -Kurven aus Abb. 5.9. Im Fall der der spezifischen Wärme wurden die beiden Maxima (\blacktriangle) sowie das Minimum (∇)

5. Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

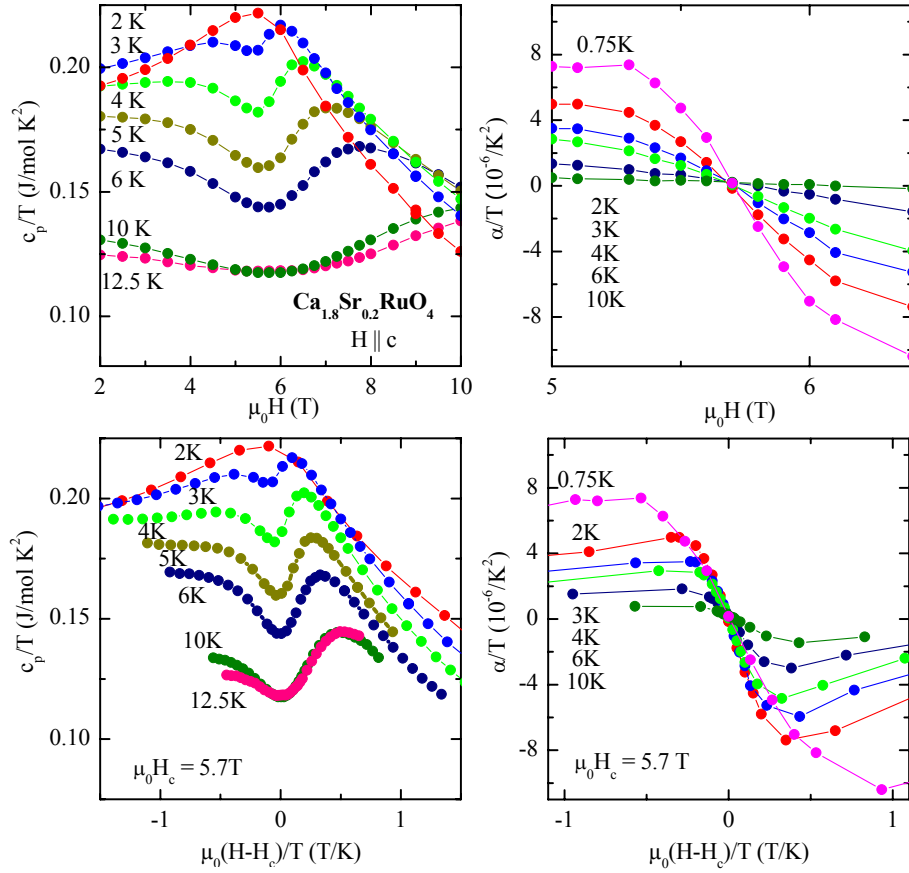


Abbildung 5.16.: Darstellung des Skalenverhaltens von $\frac{c_p(H)}{T}$ und $\frac{\alpha(H)}{T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$. Die oberen Diagramme zeigen beide Größen auf einer linearen Magnetfeldskala, in den unteren Diagrammen wird die reduzierte und auf die Temperatur normierte Magnetfeldskala $\frac{H-H_c}{T}$ verwendet.

der $\frac{c_p(H)}{T}$ -Kurven eingezeichnet. Diese enge Korrelation zwischen den Anomalien in der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme können als weiterer Beleg für eine gemeinsame Ursache des anomalen Tieftemperaturverhaltens gewertet werden. Darüber hinaus zeigt sich, wie in Abb. 5.16 dargestellt, dass sowohl die Magnetfeldabhängigkeit von $\frac{\alpha}{T}$ als auch die von $\frac{c_p}{T}$ in der Nähe des metamagnetischen Übergangs mit $\frac{H-H_c}{T}$ skalieren. Offenbar wird in der Umgebung des metamagnetischen Übergangs die dominierende Energieskala für die thermodynamischen Eigenschaften durch das kritische Feld H_c des metamagnetischen Übergangs bestimmt.

Die Existenz einer einzigen, für die thermodynamischen Eigenschaften relevan-

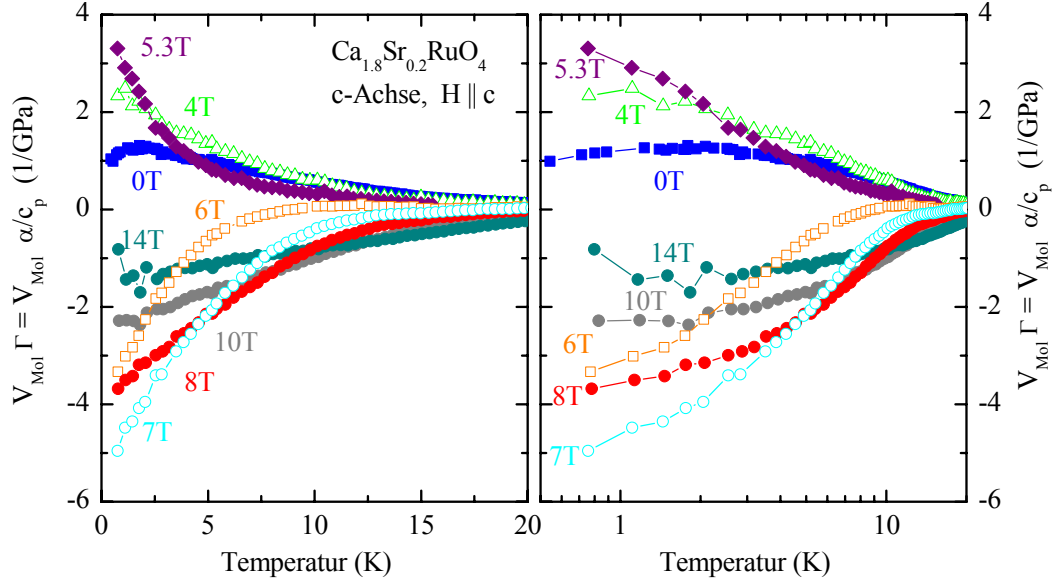


Abbildung 5.17.: Grüneisen-Parameter $\Gamma = \frac{\alpha(T)}{c_p(T)}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in unterschiedlichen Magnetfeldern unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs bei $H_c = 5.7$ T auf einer linearen (links) und einer logarithmischen (rechts) Temperaturskala.

ten Energieskala ϵ führt nach Abschnitt 2.6 zu einer Skalierung von α und c_p und es gilt

$$\frac{\alpha_i}{c_p} = \frac{1}{V_{\text{Mol}}} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p_i}. \quad (5.9)$$

Der Grüneisen-Parameter $\Gamma_i = \frac{\alpha_i}{c_p}$ spiegelt in diesem Fall die gegebenenfalls anisotrope Druckabhängigkeit dieser relevanten Energieskala ϵ wieder. Abbildung 5.17 zeigt den aus den $c_p(T, H)$ -Messungen und den $\alpha_c(T, H)$ -Messungen bestimmten Grüneisen-Parameter $\Gamma_c(T, H)$ für unterschiedliche Magnetfelder oberhalb und unterhalb des metamagnetischen Übergangs auf einer linearen (links) und einer logarithmischen (rechts) Temperaturskala. Der Grüneisen-Parameter $\Gamma_c(T, H)$ zeigt den aus dem Verhalten der thermischen Ausdehnung resultierenden Vorzeichenwechsel am metamagnetischen Übergang und auf der logarithmischen Temperaturskala wird deutlich, dass $\Gamma_c(T, H)$ für tiefe Temperaturen in Magnetfeldern deutlich unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs, etwa bei 0 T bzw. 10 T und 14 T einem konstanten Wert zustrebt. Erwartungsgemäß ist die Grüneisen-Skalierung aus Gl. 5.9 erfüllt und der Grüneisen-Parameter $\Gamma_c(T, H)$ spiegelt die Druckabhängigkeit der durch H_c festgelegten relevanten Energieskala wieder. In Magnetfeldern nahe am metamagnetischen Übergang beobachtet man

jedoch deutlich erhöhte Tieftemperaturwerte. Grundsätzlich können ein Vorzeichenwechsel und eine Divergenz des Grüneisen-Parameters als Hinweis auf einen quantenkritischen Punkt gewertet werden [35, 38, 39]. Die vorliegenden Daten zeigen kein divergentes Verhalten des Grüneisen-Parameters, allerdings könnte auf Grund der starken Verbreiterung des Übergangs eine Divergenz, die im homogenen System auftreten würde, durchaus unterdrückt sein.

5.3.4. Vergleich mit metamagnetischen Phänomenen in CeRu_2Si_2 und $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

Der Metamagnetismus in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ weist einige Parallelen zu dem itineranten Metamagnetismus in CeRu_2Si_2 und $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ auf. Insbesondere tritt auch in diesen Systemen eine ausgeprägte Tieftemperatur-Anomalie in der thermischen Ausdehnung auf, die in Magnetfeldern unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs ein unterschiedliches Vorzeichen aufweist [16, 138] und auch der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme c_p/T zeigt eine ausgeprägte Feldabhängigkeit [139–141].

CeRu_2Si_2

Der itinerante Metamagnetismus des Schwer-Fermion-Systems CeRu_2Si_2 gehört zu den am besten untersuchten metamagnetischen Übergängen, aber auch nach über 20 Jahren sind die genauen Mechanismen immer noch unverstanden. Nachdem man bislang von einer abrupten Lokalisierung der f -Elektronen am metamagnetischen Übergang ausgegangen war, deuten neuere Untersuchungen auf eine kontinuierliche Änderung der Fermifläche von CeRu_2Si_2 am metamagnetischen Übergang hin [142, 143].

Ähnlich wie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ vollzieht sich der Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Anomalie in CeRu_2Si_2 kontinuierlich in der Umgebung des metamagnetischen Übergangs. Allerdings ist der Feldbereich um den metamagnetischen Übergang, in dem die $\alpha(T)$ -Anomalie zunächst kleiner wird und dann mit umgekehrtem Vorzeichen wieder anwächst, mit 0.3 T deutlich schärfer, als für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, wo dieser Bereich etwa 1.4 T breit ist. In CeRu_2Si_2 beobachtet man für alle Magnetfelder bei hinreichend tiefen Temperaturen eine Sättigung von $\frac{\alpha(T)}{T}$, was einer linearen Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung entspricht [143]. Dieses Verhalten deutet sich auch für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bereits an, es werden allerdings gerade in der Nähe des metamagnetischen Übergangs nicht ausreichend tiefe Temperaturen erreicht, um in den Bereich der Sättigung der $\frac{\alpha(T)}{T}$ -Kurven zu gelangen (vgl. 5.10).

Eine weitere Parallele zwischen CeRu_2Si_2 und $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ tritt in Bezug auf den Verlauf des Linearterms der spezifischen Wärme auf. Auch in CeRu_2Si_2

beobachtet man in der Magnetfeld-abhängigen Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zunächst ein Maximum am metamagnetischen Übergang, das mit steigender Temperatur in ein Minimum, das von zwei auseinanderlaufenden Maxima flankiert wird, übergeht[139]. Aoki *et al.* führen dieses Verhalten auf einen anomalen Peak in der Zustandsdichte zurück, der am metamagnetischen Übergang aufspaltet[139]. Im Fall von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ könnte ein Peak in der Zustandsdichte durch die vanHove-Singularität des γ -Bands realisiert sein, die in Sr_2RuO_4 etwa 50 meV oberhalb der Fermi-Energie liegt. Allerdings gibt es bislang keine unstrittigen Hinweise dafür, dass diese vanHove-Singularität durch die Ca-Dotierung tatsächlich näher an die Fermi-Energie rückt. Zudem erscheint es unwahrscheinlich, dass ein, gemessen an den typischen Energieskalen der Bandstruktur, vergleichsweise kleines Magnetfeld von etwa 6 T ausreicht, um solch drastische Änderungen der Bandstruktur hervorzurufen. Vor diesem Hintergrund erscheint das in Abschnitt 5.3.2 vorgestellte, auf Entropie-Argumenten basierende phänomenologische Modell durchaus geeigneter, um das Verhalten der spezifischen Wärme am metamagnetischen Übergang zu verstehen.

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

In $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ wird der Metamagnetismus vor dem Hintergrund eines metamagnetischen quantenkritischen Endpunktes diskutiert [14, 16, 144–146]. Ein kritischer Punkt ist der Endpunkt (H^*, T^*) einer Linie von Phasenübergängen 1. Ordnung, beispielsweise im H - T -Phasendiagramm. Unterhalb des kritischen Punktes treten Phasenübergänge 1. Ordnung auf, genau am kritischen Punkt ist der Phasenübergang von 2. Ordnung und oberhalb wird der Übergang zu einem kontinuierlichen *crossover*. Quantenkritisch wird ein solcher Endpunkt (H^*, T^*) , wenn er durch einen weiteren Kontrollparameter auf $T^* = 0$ K reduziert wird. Für $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ist dieser Kontrollparameter, mit dem die Temperatur T^* des metamagnetischen kritischen Endpunktes abgesenkt werden kann, der Winkel, unter dem das Magnetfeld angelegt wird. Durch Variation der Orientierung des Magnetfeldes kann T^* von 1.25 K für $H \perp c$ auf $T^* < 50$ mK für $H \parallel c$ verringert werden[147]. Eine genaue Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ an hochreinen Proben hat inzwischen gezeigt, dass für $H \parallel c$ tatsächlich drei metamagnetische Übergänge auftreten, ein *crossover* bei 7.5 T und zwei Übergänge 1. Ordnung bei 7.8 T und 8.1 T[145]. In Magnetfeldern zwischen diesen beiden 1. Ordnungs-Übergängen beobachtet man einen deutlich erhöhten Restwiderstand, wobei dieses ungewöhnliche Verhalten des elektrischen Widerstands verschwindet, wenn man das Magnetfeld um mehr als 10° von der c -Achse wegdreht[15].

Im Gegensatz zu einem klassischen Übergang 2. Ordnung, der durch thermische Fluktuationen getrieben wird, treten bei einem Quantenphasenübergang, also einem Phasenübergang bei $T = 0$ Quantenfluktuationen zwischen den beiden

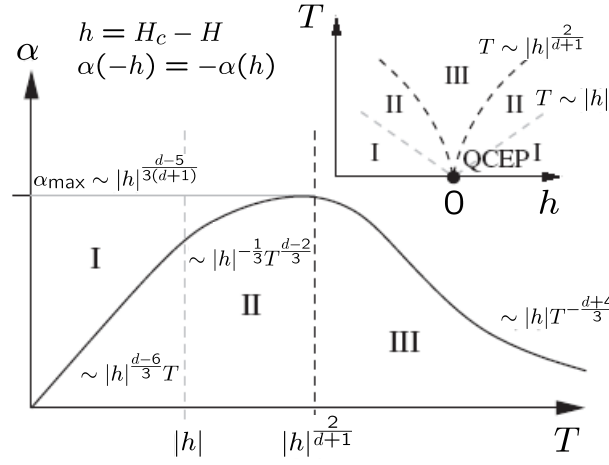


Abbildung 5.18.: Verhalten der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$ in der Nähe eines metamagnetischen quantenkritischen Endpunktes (QCEP). Der Verlauf wird durch zwei Parameter, den Abstand zum kritischen Feld des metamagnetischen Übergangs $h = H - H_c$ und der Dimensionalität d der ferromagnetischen Quantenfluktuationen bestimmt. Für das Verhalten von $\alpha(T)$ in der Umgebung des QCEP gilt die Symmetrie $\alpha(-h) = -\alpha(h)$. Der Inset oben rechts zeigt den Verlauf der Grenzen zwischen den Bereichen I, II und III in der H - T -Ebene (nach [16]).

konkurrierenden Grundzuständen auf, die auch noch bei endlichen Temperaturen charakteristische thermodynamische Signaturen hervorrufen. Für eine ausführliche Diskussion der Thermodynamik in der Nähe eines quantenkritischen Punktes sei auf Ref. [35] verwiesen.

Aus ferromagnetischen Quantenfluktuationen in der Nähe eines metamagnetischen quantenkritischen Endpunktes resultiert nach Rechnungen von M. Garst [16] eine charakteristische $\alpha(T)$ -Anomalie, deren Form sowohl durch den Abstand $h = |H_c - H|$ zum kritischen Feld des metamagnetischen Übergangs als auch die Dimensionalität d der Fluktuationen bestimmt wird. Abbildung 5.18 gibt einen Überblick über das bei Anwesenheit ferromagnetischer Fluktuationen zu erwartende Verhalten der thermischen Ausdehnung in der Nähe des metamagnetischen quantenkritischen Endpunktes. Für diese $\alpha(T)$ -Anomalie gilt die Symmetrie $\alpha(-h) = -\alpha(h)$. Auf einen linearen Anstieg von $\alpha(T)$ in Bereich I folgt ein Extremum, dessen Lage mit $|H_c - H|^{\frac{2}{d+1}}$ skaliert, und ein anschließender $T^{-\frac{d+4}{3}}$ -Abfall in Bereich III (vgl. Abb. 5.18). Nach Ref. [16] treten für den Fall $d = 2$ in Bereich III logarithmische Korrekturen auf, d.h. $\alpha(T) \sim |h|/(T^2 \ln \frac{1}{T})$. Diese können jedoch nach M. Garst [148] meist vernachlässigt werden, da die Vorhersagen aus Abb. 5.18

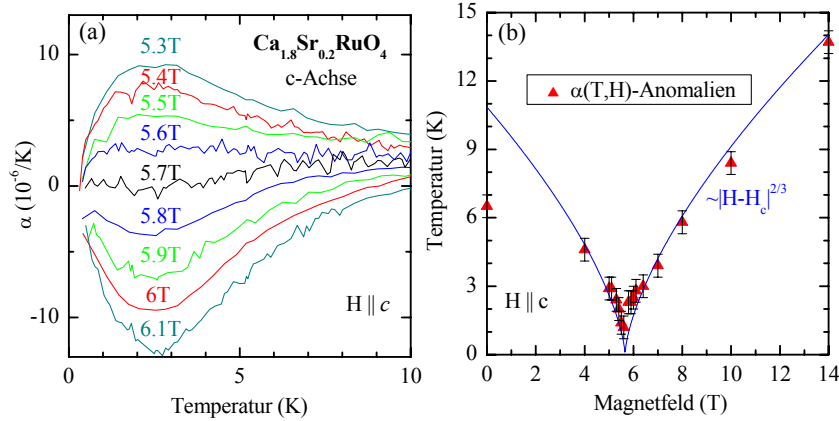


Abbildung 5.19.: (a) Symmetrie der $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in der Umgebung des metamagnetischen Übergangs bei $H_c = 5.7$ T sowie (b) Lage der Extrema der $\alpha(T)$ -Anomalien in der H - T -Ebene (vgl. Text).

bzw. [16] grundsätzlich nur für das Tieftemperaturregime $T \ll 1$ gelten, wobei allerdings zu beachten ist, dass es sich bei T um die dimensionslose Temperatur, also die Temperatur geteilt durch eine zunächst unbekannte Energieskala handelt. Da $\ln(1/T)$ für kleine T nur sehr langsam variiert, lassen sich diese logarithmischen Korrekturen auf einem vergleichsweise begrenzten Temperaturintervall meist nicht auflösen. Das Verhalten der thermischen Ausdehnung von $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Rechnungen von M. Garst [16]. Insbesondere das Skalenverhalten deutet auf die Existenz zweidimensionaler ferromagnetischer Quantenfluktuationen hin. Die geforderte Symmetrie $\alpha(-h) = -\alpha(h)$ der $\alpha(T)$ -Anomalien ist für $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ allerdings nicht erfüllt.

Ferromagnetische Quantenfluktuationen in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$?

Obwohl bislang keine Hinweise auf einen metamagnetischen quantenkritischen Endpunkt in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ vorliegen, zeigen die Tieftemperatur-Anomalien der thermischen Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ dennoch einige bemerkenswerte Übereinstimmungen mit den von M. Garst auf der Basis ferromagnetischer Fluktuationen berechneten $\alpha(T)$ -Kurven. Abbildung 5.19(a) zeigt die Symmetrie der $\alpha(T)$ -Anomalien unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs für $|H_c - H| \leq 0.4$ T. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert, kommt es in der unmittelbaren Umgebung des metamagnetischen Übergangs auf Grund der Inhomogenität des dotierten Systems sicherlich zu einer Mischung von $\alpha(T)$ -Anomalien mit positivem und negativem Vorzeichen, weshalb ein divergierendes Verhalten unterdrückt sein könnte. Die Symmetrie dieser Mischung lässt jedoch den Schluss zu, dass auch die

5. Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

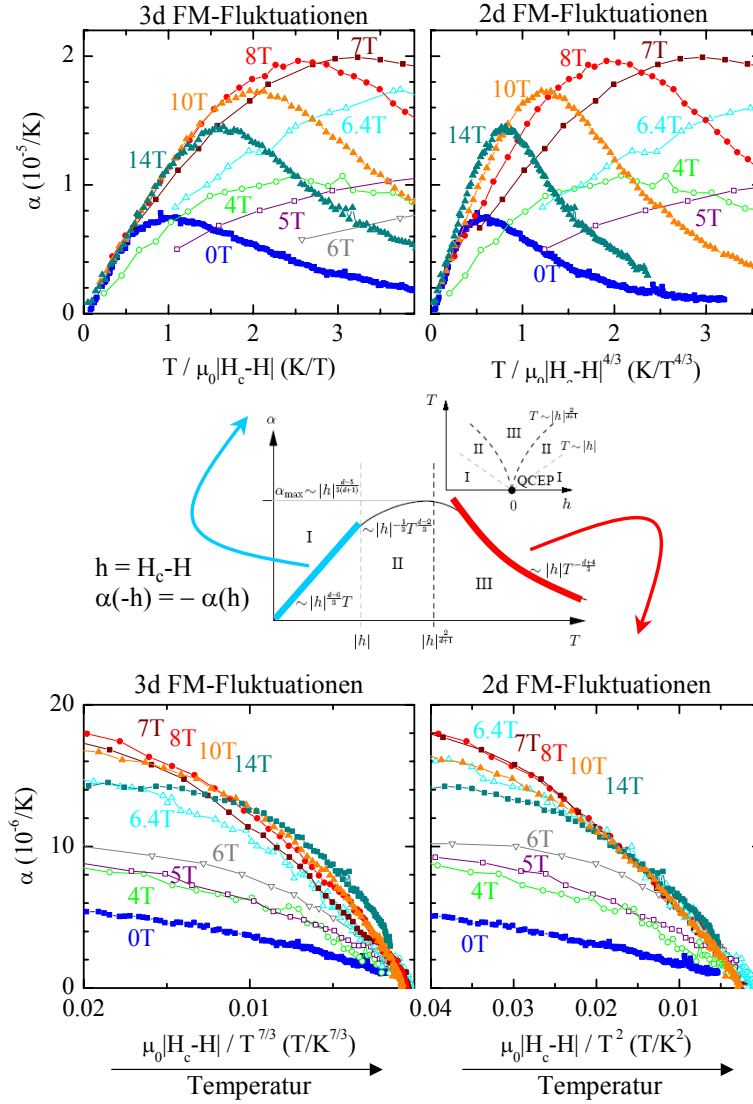


Abbildung 5.20.: Untersuchung des Skalenverhaltens der $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$. In den beiden oberen Diagrammen wird das Skalenverhalten des linearen Anstiegs in Bereich I untersucht, links für die Vorhersage bei 3d-ferromagnetischen Fluktuationen und rechts für den Fall 2d-ferromagnetischer Fluktuationen. In den beiden unteren Diagrammen liegt der Fokus auf der Hochtemperaturseite (Bereich III) der $\alpha(T)$ -Anomalie (vgl. Text). Die Skala wurde dabei umgedreht, so dass die Temperatur wie gewohnt von links nach rechts zunimmt.

einzelnen Komponenten dieser Mischung eine entsprechende Symmetrie bezüglich H_c aufweisen. In größerer Entfernung zum metamagnetischen Übergang geht diese Symmetrie jedoch verloren. Abbildung 5.19(b) zeigt die Lage der Extremwerte von $\alpha(T)$ in der H - T -Ebene. Die Lage der Extrema skaliert mit $|H_c - H|^{-2/3}$, was kompatibel ist mit den Berechnungen für $2d$ -Spinfluktuationen, lediglich die Nullfeld-Messung fällt hier sehr deutlich aus dem Rahmen. Eine eingehende Untersuchung des Skalenverhaltens der $\alpha(T)$ -Anomalien fördert weitere Übereinstimmungen zu Tage. Abbildung 5.20 die $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, aufgetragen gegen unterschiedlich skalierte Temperaturachsen. Von den Messdaten wurde ein Untergrund abgezogen, der durch Mittelung der Daten aus den Messungen bei 5.6 T, 5.7 T und 5.8 T bestimmt wurde. In den beiden oberen Diagrammen in Abb. 5.20 wird das Skalenverhalten im linearen Bereich (Bereich I) der $\alpha(T)$ -Kurven analysiert. Links ist eine Auftragung gegen $\frac{T}{h}$ und rechts gegen $\frac{T}{h^{3/4}}$ gezeigt. Während die Kurven auf der $\frac{T}{h^{3/4}}$ -Skala (rechts) nicht zusammenfallen, zeigt sich im linken Diagramm eine gute Übereinstimmung der linearen Bereiche der $\alpha(T)$ -Kurven auf der $\frac{T}{h}$ -Skala für 0 T, 8 T, 10 T und 14 T. Auffällig ist, dass für Magnetfelder, die näher am kritischen Feld des metamagnetischen Übergangs liegen, kein Skalenverhalten beobachtet wird. Dies ist jedoch angesichts der Breite des metamagnetischen Übergangs und der bereits angesprochenen Mischung der Anomalien in der Umgebung des Übergangs auch nicht zu erwarten. Nach diesen Beobachtungen skaliert die Steigung der linearen Bereiche der $\alpha(T)$ -Kurven mit h , was der Erwartung für dreidimensionale ferromagnetische Fluktuationen entspricht (vgl. 5.18 bzw. [16]). Dieses Ergebnis überrascht vor dem Hintergrund der zweidimensionalen Fermifläche und der mittels polarisierter Neutronenstreuung in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ beobachteten zweidimensionalen Spindichteverteilung [127].

Im unteren Teil von Abb. 5.20 liegt der Fokus auf dem $T^{-\nu}$ -Verhalten der $\alpha(T)$ -Anomalien im Bereich III. Die $\alpha(T)$ -Kurven wurden aufgetragen gegen $\frac{h}{T^{7/3}}$ bzw. $\frac{h}{T^2}$, was dem Verhalten für drei- bzw. zweidimensionale Spinfluktuationen entspricht. Die x -Achse wurde dabei umgedreht, so dass die x -Werte von links nach rechts abnehmen und somit die Temperatur von links nach rechts wie gewohnt ansteigt. Deutlich erkennbar ist, dass in dem $d = 2$ -Szenario, also auf der $\frac{h}{T^2}$ -Skala (rechts) die $\alpha(T)$ -Kurven deutlich besser skalieren als für $d = 3$. Dies überrascht wiederum, da für den linearen Anstieg von $\alpha(T)$ eine signifikant bessere Skalierung mit $d = 3$ gefunden wurde. Vor dem Hintergrund der oben erwähnten reduzierten Dimensionalität, auf die viele Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ hindeuten, passen jedoch zweidimensionale Spinfluktuationen deutlich besser ins Bild. Es fällt auf, dass das Skalenverhalten nur für Messungen in Magnetfeldern oberhalb von H_c erfüllt ist. Allerdings liegen für $H < H_c$ auch nur zwei Kurven vor, die nicht in dem Bereich in der direkten Nähe des Übergangs liegen, wo das Skalenverhalten in Folge der oben erwähnten Inhomogenitäten gestört ist.

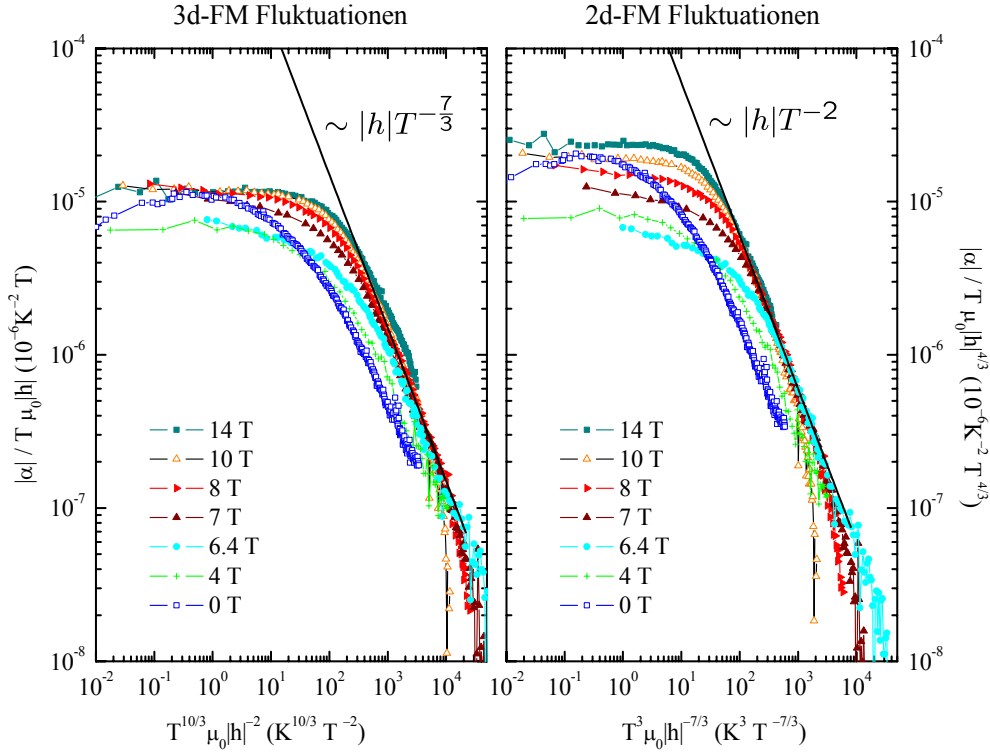


Abbildung 5.21.: Untersuchung des Skalenverhaltens der $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf der Basis drei- (links) und zweidimensionaler (rechts) ferromagnetischer Fluktuationen. Im Gegensatz zu Abb. 5.20 wurden x - und y -Achse so skaliert, dass der gesamte Verlauf von $\alpha(T)$ in einem Diagramm analysiert werden kann. Horizontale Abschnitte im Kurvenverlauf entsprechen einem linearen Verhalten von $\alpha(T)$. Die eingezeichneten Linien kennzeichnen ein $T^{-7/3}$ - bzw. T^{-2} -Verhalten der $\alpha(T)$ -Kurven in Bereich III, wie es für drei- bzw. zweidimensionale ferromagnetische Fluktuationen erwartet wird (vgl. Text).

Um das Skalenverhalten in Bereich I und III direkt miteinander vergleichen zu können, wurde ein weiterer Skalierungsplot angefertigt, mit dessen Hilfe der gesamte Verlauf der $\alpha(T)$ -Kurven analysiert werden kann. Zur Überprüfung des $d = 3$ -Szenarios wurde im linken Diagramm von Abb. 5.21

$$\frac{|\alpha|}{T} \cdot \mu_0|h| \text{ gegen } \left[\mu_0|h|T^{-\frac{7}{3}} \cdot \frac{1}{T}\mu_0|h| \right]^{-1} \quad (5.10)$$

$$= \left[\mu_0|h|^2 T^{-\frac{10}{3}} \right]^{-1} = T^{\frac{10}{3}} \mu_0|h|^{-2} \quad (5.11)$$

aufgetragen. In dieser Auftragung entspricht eine horizontale Linie dem für Bereich

I erwarteten Verhalten $\alpha(T) \sim \frac{T}{|h|}$. Das für Bereich III erwartete Verhalten $\alpha(T) \sim \frac{|h|}{T^{-\frac{7}{3}}}$ wird durch die in das Diagramm eingezeichnete Gerade markiert.

Zur Überprüfung des Skalenverhaltens im $d = 2$ -Szenario wurde im rechten Diagramm von Abb. 5.21

$$\frac{|\alpha|}{T} \cdot \mu_0 |h|^{\frac{4}{3}} \text{ gegen } \left[\mu_0 |h| T^{-2} \cdot \frac{1}{T} \mu_0 |h|^{\frac{4}{3}} \right]^{-1} \quad (5.12)$$

$$= \left[\mu_0 |h|^{\frac{7}{3}} T^{-3} \right]^{-1} = T^3 \mu_0 |h|^{-\frac{7}{3}} \quad (5.13)$$

aufgetragen. In dieser Auftragung entspricht eine horizontale Linie dem für $d = 2$ in Bereich I erwarteten Verhalten $\alpha(T) \sim \frac{T}{|h|^{\frac{4}{3}}}$. Das für Bereich III erwartete

Verhalten $\alpha(T) \sim \frac{|h|}{T^{-2}}$ wird ebenfalls durch die in das Diagramm eingezeichnete Gerade markiert. Augenfällig ist wiederum, dass für den linearen Anstieg in Bereich I (horizontale Kurvenabschnitte in Abb. 5.21) das Skalenverhalten für $d = 3$ (links) signifikant besser erfüllt ist, als für $d = 2$ (rechts). Für das Skalenverhalten in Bereich III ($\sim \frac{|h|}{T^{-\frac{7}{3}}}$ bzw. $\sim \frac{|h|}{T^{-2}}$, markiert durch fallende Gerade) ist der Unterschied im Skalenverhalten bei weitem nicht so ausgeprägt. Dennoch bleibt zu vermerken, dass das Skalenverhalten bei tiefen Temperaturen kompatibel zu dreidimensionalen Spinfluktuationen ist, während bei höheren Temperaturen eher Hinweise auf zweidimensionale Fluktuationen vorliegen.

Fazit

Für alle drei Verbindungen weist die thermische Ausdehnung ein sehr ähnliches Verhalten am metamagnetischen Übergang auf. Bei tiefen Temperaturen liegt eine lineare Temperaturabhängigkeit vor und die Anomalie wechselt genau am metamagnetischen Übergang das Vorzeichen. Während für $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ Evidenz für einen quantenkritischen metamagnetischen Endpunkt vorliegt, existieren für CeRu_2Si_2 keinerlei Hinweise in diese Richtung. Für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ liegen ebenfalls keine Hinweise auf einen quantenkritischen Endpunkt vor. Für die thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen beobachtet man zwar zumindest auf der Hochfeldseite $H > H_c$ ein Skalenverhalten, das allerdings weder vollständig in das Szenario zweidimensionaler noch dreidimensionaler Spinfluktuationen passt. Die aus der intrinsischen Inhomogenität des dotierten Systems resultierende Ausschmierung macht zudem eine Untersuchung des Verhaltens der thermischen Ausdehnung in der unmittelbaren Umgebung des metamagnetischen Übergangs unmöglich. Allein aus den vorliegenden Daten kann daher nicht zweifelsfrei auf einen quantenkritischen Endpunkt geschlossen werden.

5.4. Metamagnetismus in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$?

In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, ob ein metamagnetischer Übergang auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ auftritt, eventuell mit einem zu sehr kleinen Magnetfeldern hin verschobenen Übergangsfeld. Oder anders formuliert, entspricht die Hochfeldphase in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ den magnetischen Gegebenheiten, wie sie in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ vorliegen? Wie bereits anhand der Fragestellung zu erahnen ist, liefert die Magnetisierung alleine in diesem Fall keine zufrieden stellende Antwort. Es werden daher bei der Diskussion dieser Fragestellung in diesem Abschnitt zusätzlich die thermische Ausdehnung und die Magnetostriktion herangezogen. Abbildung 5.22 zeigt die Messungen der Magnetostriktion von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$, gemessen mit dem TADMS-Dilatometer. Gemessen wurde sowohl entlang der c -Achse als auch senkrecht dazu, wobei im Fall der Messung entlang der c -Achse das Magnetfeld sowohl longitudinal als auch transversal angelegt wurde. Zusätzlich zeigt diese Abbildung auch die Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in einem Magnetfeld parallel und senkrecht zur c -Achse.

Die Messungen der Magnetostriktion (vgl. Abb. 5.22(a) und (c)) zeigt für die c -Achse eine deutliche Ausdehnung im Magnetfeld, sowohl bei longitudinaler als auch bei transversaler Orientierung des Feldes. Senkrecht zur c -Achse wird eine Kontraktion beobachtet. Diese strukturellen Effekte von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ beim Anlegen eines Magnetfeldes spiegeln das Verhalten von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wider, die Effekte fallen jedoch etwas kleiner aus. Trotzdem liegt auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ eine starke magnetoelastische Kopplung vor. Deutlich zu erkennen ist weiterhin, dass für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ sowohl die Magnetostriktion als auch die Magnetisierung keinen so steilen Anstieg zeigen, wie er in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ am metamagnetischen Übergang auftritt (vgl. Abb. 5.22(a) und (d)). Die maximale Steigung der Magnetostriktionskurven fällt um einen Faktor 5 kleiner aus als bei vergleichbaren Messungen an $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ (vgl. Abb. 5.22(b)). Abbildung 5.23 zeigt einen Vergleich der Magnetostriktion und der Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$. Die Hochfeldwerte bei 14 T liegen um etwa einen Faktor 2.5 im Falle der Magnetostriktion bzw. einen Faktor 1.3 im Falle der Magnetisierung unter den Ergebnissen für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auch bei einer um den Faktor 3 tieferen Temperatur gemessen wurden. Weiterhin fällt auf, dass gerade bei kleinen Magnetfeldern im Fall von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ eine deutlich stärkere Feldabhängigkeit von Magnetisierung und Magnetostriktion auftritt und auch die Ableitung der Magnetostriktion $\lambda(T)$ zeigt noch ein deutliches Maximum, das zu höheren Temperaturen hin ausschmiert. Sowohl die Magnetostriktion als auch die Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ zeigen eine Anisotropie, die jene des kritischen Feldes ($H_c^{\perp c} < H_c^{\parallel c}$) des metamagnetischen Übergangs in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ widerspiegelt. Auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ führt das Magnetfeld senkrecht zur c -Achse zu

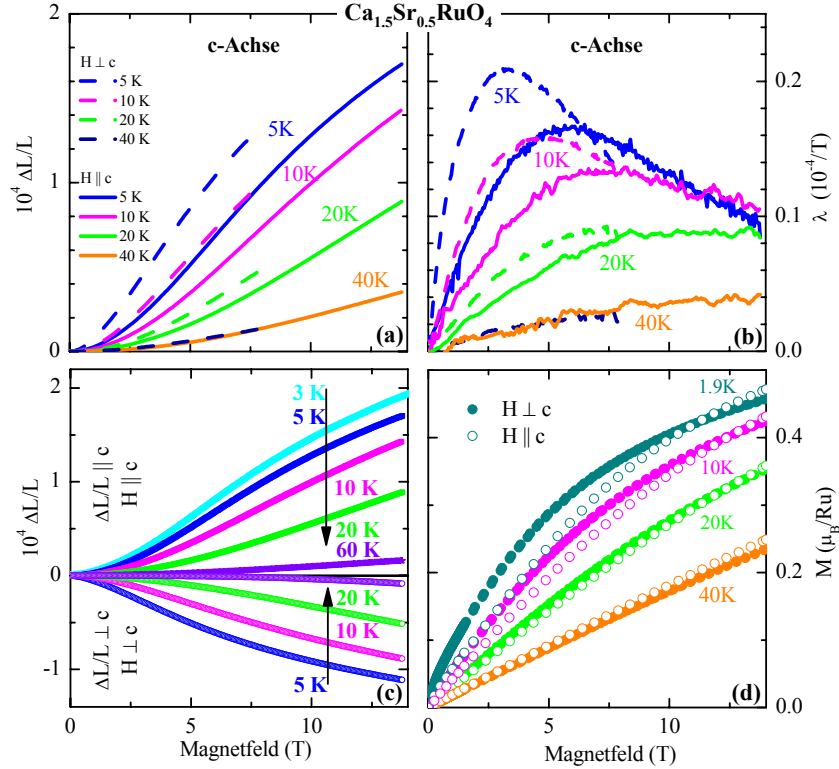


Abbildung 5.22.: Magnetostruktion und Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern parallel und senkrecht zur c -Achse. Oben links ist die relative Längenänderung der c -Achse in longitudinal (durchgezogene Linie) und transversal (gestrichelte Linie) angelegten Magnetfeldern und rechts daneben der zugehörige Magnetostruktionskoeffizient $\lambda = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial H}$ zu sehen. Der Graph unten links zeigt die relative Längenänderung $\Delta L/L$ von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ parallel und senkrecht zur c -Achse in jeweils longitudinalem Magnetfeld. Unten rechts ist die Magnetisierung für Magnetfelder parallel (\circ) und senkrecht (\bullet) zur c -Achse gezeigt. Die Messung der Magnetisierung wurde von H. Hartmann durchgeführt.

einem stärkeren Anstieg der Magnetisierung und auch die strukturellen Effekte fallen stärker aus als im Magnetfeld, das parallel zur c -Achse angelegt ist. Auf den Aspekt der anisotropen Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften gehe ich in Abschnitt 5.6 näher ein.

Insgesamt entsprechen all diese Beobachtungen dem Verhalten, das man von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei einer deutlichen Reduktion des metamagnetischen Übergangsfeldes erwarten würde. Ein weiteres, deutliches Merkmal des metamagnetischen

5. Untersuchung des Metamagnetismus in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$)

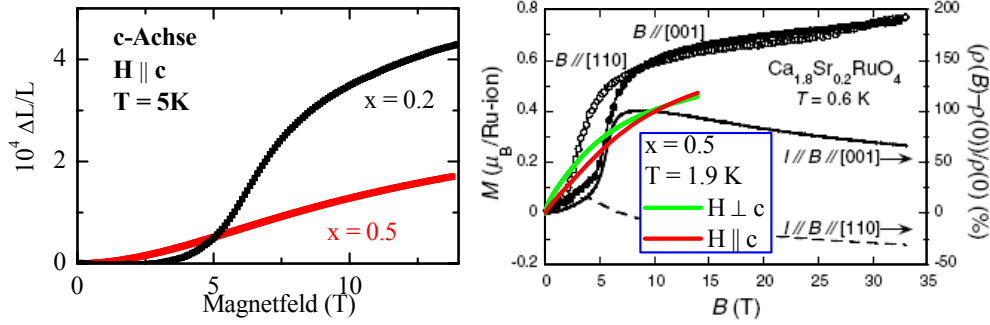


Abbildung 5.23.: Vergleich von Magnetostriktion (links) und Magnetisierung (rechts) von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ ($x = 0.2$) und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ ($x = 0.5$). Die Magnetisierungsdaten von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ stammen aus [22].

Übergangs in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ ist der Vorzeichenwechsel der Tieftemperatur-Anomalie der thermischen Ausdehnung, weshalb im Folgenden das Verhalten dieser $\alpha(T)$ -Anomalie von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ im Magnetfeld eingehend analysiert werden soll.

Wie in Abschnitt 5.3.1 dargelegt, korreliert der metamagnetische Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ mit einem Vorzeichenwechsel der Tieftemperatur-Anomalie der thermischen Ausdehnung. Abbildung 5.24 zeigt nun die Messung der thermischen Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$, gemessen mit dem TADMS-Dilatometer in Magnetfeldern bis 14 T. Die Messungen wurden sowohl entlang der c -Achse als auch senkrecht dazu durchgeführt und das Magnetfeld wurde dabei jeweils longitudinal und transversal angelegt. Bei tiefen Temperaturen ist ohne angelegtes Magnetfeld wieder die bereits in Abschnitt 5.2 diskutierte anisotrope $\alpha(T)$ -Anomalie zu sehen. Bei Messung der thermischen Ausdehnung parallel zur c -Achse weist $\alpha(T)$ ein Maximum und senkrecht zur c -Achse ein Minimum auf. Im Magnetfeld kommt es nun auf den ersten Blick lediglich zu einer Verbreiterung und Verschiebung dieser Anomalien hin zu höheren Temperaturen. Bei 4 T im Fall von $H \perp c$ ($\alpha_{ab}(T)$, Abb. 5.24 oben rechts) bzw. 8 T für $H \parallel c$ ($\alpha_{ab}(T)$, Abb. 5.24 oben links) tritt jedoch bei tiefen Temperaturen eine Anomalie auf, die bezogen auf die Anomalie der Nullfeld-Messung jeweils ein umgekehrtes Vorzeichen aufweist. Diese in Abb. 5.24 durch Pfeile markierten Anomalien schieben mit größer werdendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen und werden zunehmend breiter. Dieses Verhalten entspricht zusammen mit dem Vorzeichenwechsel genau dem Verhalten, was man in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf der Hochfeldseite des metamagnetischen Übergangs beobachtet. Im Bereich kleiner Magnetfelder lässt sich das Verhalten der Tieftemperatur-Anomalie weniger eindeutig interpretieren. Nach den Ergebnissen für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ aus Abschnitt 5.3.1 erwartet man bei der Annäherung an den

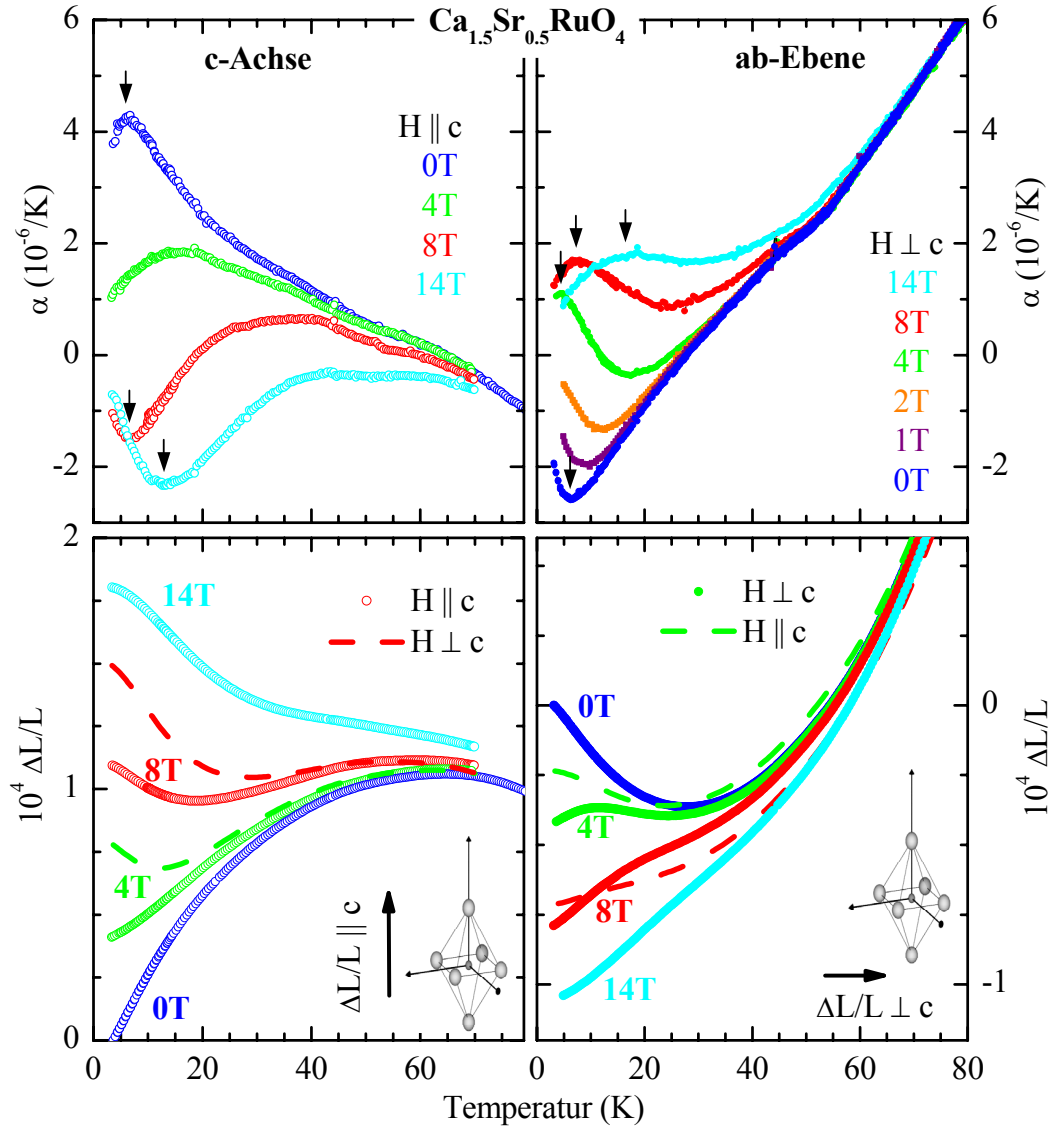


Abbildung 5.24.: Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ parallel (links) und senkrecht (rechts) zur c -Achse in jeweils longitudinal und transversal orientierten Magnetfeldern. Oben ist der Koeffizient $\alpha(T)$ der thermischen Ausdehnung und unten die relative Längenänderung $\Delta L/L$ aufgetragen.

metamagnetischen Übergang eine schärfer werdende Anomalie, die bei zunehmend tieferen Temperaturen auftritt und dann genau am metamagnetischen Übergang das Vorzeichen wechselt. Dieses Verhalten findet man in den $\alpha(T)$ -Kurven für

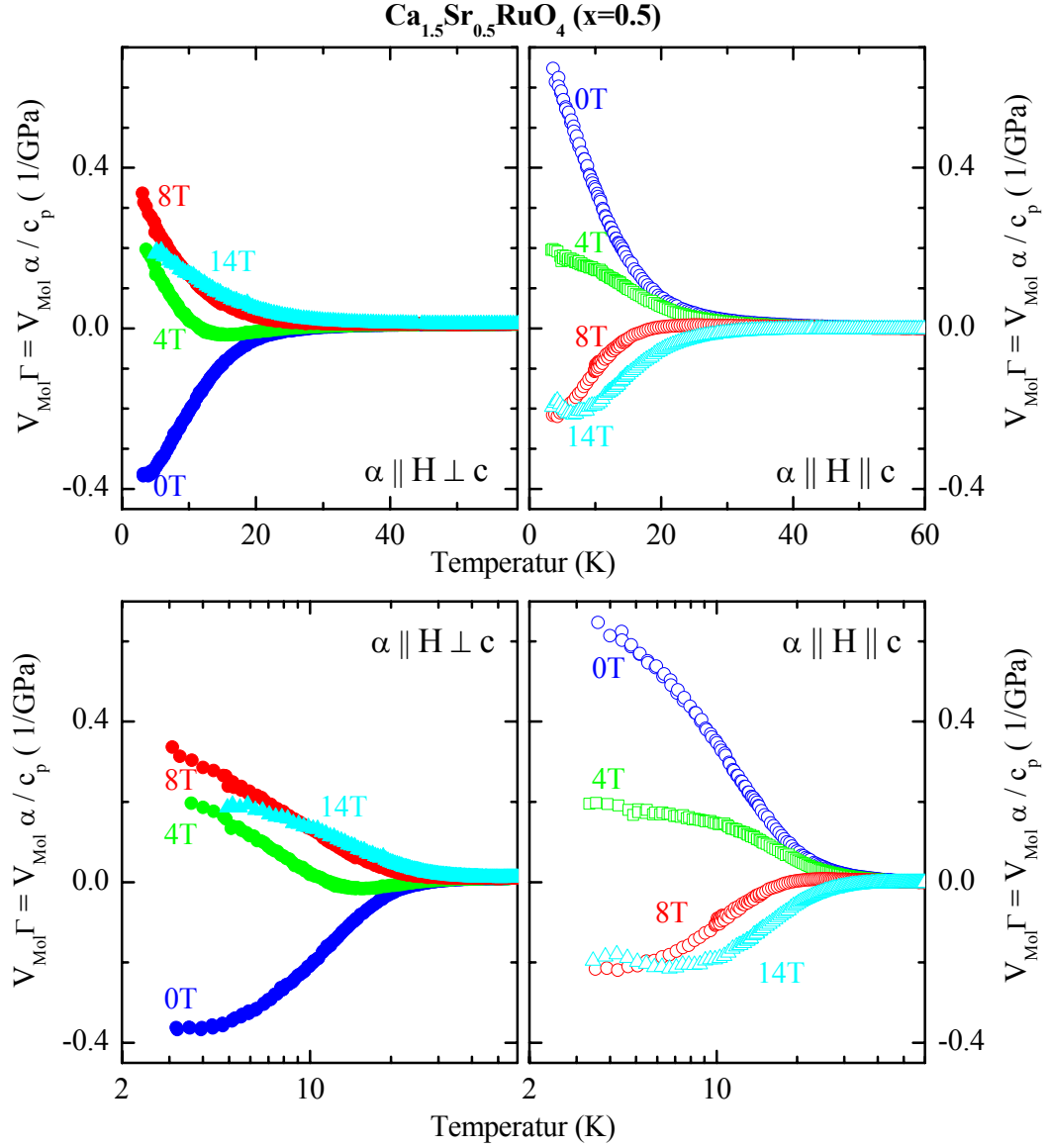


Abbildung 5.25.: Grüneisen-Parameter $\Gamma = \frac{\alpha}{c_p}$ von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern senkrecht (links) und parallel (rechts) zur c -Achse auf einer linearen (oben) und einer logarithmischen (unten) Temperaturskala.

$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in kleinen Magnetfeldern zunächst nicht. Nimmt man jedoch an, dass der metamagnetische Übergang in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei einem deutlich reduzierten Übergangsfeld stattfindet, so ist durchaus denkbar, dass die zu diskutie-

rende Anomalie bereits in kleinen Magnetfeldern zu Temperaturen hin verschoben ist, die unterhalb des mit dem *TADMS*-Dilatometer zugänglichen Temperaturbereich liegen. Der am metamagnetischen Übergang erwartete Vorzeichenwechsel der Tieftemperatur-Anomalie würde sich dann bereits bei sehr kleinen Magnetfeldern vollziehen, allerdings in einem Temperaturbereich, der unterhalb des bei diesen Messungen zugänglichen Bereichs liegt. Erst in höheren Magnetfeldern, wenn diese am metamagnetischen Übergang invertierte Tieftemperatur-Anomalie wie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zu höheren Temperaturen schiebt, wird sie in den Daten der thermischen Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ wieder sichtbar. Dies würde bedeuten, dass das relativ breite Maximum (Minimum) von $\alpha_c(T)$ ($\alpha_{ab}(T)$), das in endlichen Magnetfeldern auftritt, auf einen komplexen Untergrund zurückzuführen ist.¹⁰ Zur Überprüfung dieser Spekulation wären weitere Messungen der thermischen Ausdehnung an $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ mit dem neuen Tieftemperaturdilatometer *TADHeliox* geeignet. Eine genauere Untersuchung der $\alpha(T)$ -Anomalien im Temperaturbereich bis 300 mK könnte Aufschluss darüber liefern, bei welcher Feldstärke genau der Vorzeichenwechsel der Tieftemperatur-Anomalie auftritt. Nach den Ergebnissen für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ ist zu erwarten, dass bei dieser Feldstärke dann auch der metamagnetische Übergang liegt.

Fest zu halten bleibt, dass auch für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ im Magnetfeld ein Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Anomalien bei tiefen Temperaturen für beide Messrichtungen, parallel und senkrecht zur *c*-Achse, auftritt und dass das Verhalten der thermischen Ausdehnung durchaus konsistent mit einem bei sehr kleinen Magnetfeldern auftretenden metamagnetischen Übergang ist. Ebenfalls in Einklang damit stehen die Ergebnisse der von T. Zabel durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ [23, 102]. Diese Messungen zeigen zum einen, dass der Linearterm $\gamma = \frac{c_p}{T}$ der spezifischen Wärme für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ im Nullfeld und für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ am metamagnetischen Übergang vergleichbar große Werte annimmt. Zum anderen wird der ungewöhnlich große γ -Wert mit steigendem Magnetfeld monoton und sehr drastisch unterdrückt, was dem Verhalten von $\gamma(H)$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ oberhalb des metamagnetischen Übergangs entspricht. Ein Doppelmaximum, wie es für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in den $\gamma(H)$ -Kurven am metamagnetischen Übergang auftritt, wird für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ nicht beobachtet. Mittels inelastischer Neutronenstreuung wurden von O. Friedt starke niederenergetische ferromagnetische Fluktuationen in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ nachgewiesen, die für den ungewöhnlich hohen γ -Wert bei tiefen Temperaturen verantwortlich sein könnten. Die Energieskala dieser Fluktuationen ist vereinbar mit einer Unterdrückung des erhöhten γ -Werts in Magnetfeldern der Größenordnung von 10 T.

¹⁰Eine mögliche Ursache dieses komplexen Untergrunds könnte die Lage von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in der unmittelbaren Nähe des strukturellen Übergangs zwischen der $I4_1/acd$ - und der $d\text{-}Pbca$ -Phase sein.

Abbildung 5.25 zeigt den aus Messungen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme an $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bestimmten Grüneisen-Parameter $\Gamma = \frac{\alpha}{c_p}$. Wie nach den Messungen der thermischen Ausdehnung zu erwarten (vgl. 5.24), weist Γ parallel und senkrecht zur c -Achse unterschiedliche Vorzeichen auf. Der im Nullfeld stark ausgeprägte Anstieg (Abfall) von $\Gamma(T)||c$ ($\Gamma(T) \perp c$) wird im Magnetfeld rasch unterdrückt und es tritt, wie auch in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ ein Vorzeichenwechsel auf. Im Gegensatz zu $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, wo der Tieftemperatur-Anstieg von $\Gamma(T)||c$ im Magnetfeld noch verstärkt wird, beobachtet man in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bereits bei 4 T deutlich reduzierte Tieftemperaturwerte bzw. einen Vorzeichenwechsel, was ebenfalls für einen metamagnetischen Übergang in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ mit einer deutlich reduzierten Energieskala spricht. Dass der Vorzeichenwechsel des Grüneisen-Parameters für $H||c$ erst oberhalb von 4 T auftritt, ist möglicherweise auf den bereits erwähnten unbekannten Untergrund der $\alpha(T)$ -Kurven zurückzuführen. Konsistent mit einem kleineren Übergangsfeld ist auch, dass die Effekte in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ verglichen denen in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ etwa eine Größenordnung kleiner ausfallen (vgl. 5.17). Bezogen auf die Energieskala des metamagnetischen Übergangs befindet man sich in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei deutlich höheren Temperaturen als in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$.

Aus dem Verhalten von Magnetisierung, Magnetostraktion, thermischer Ausdehnung, spezifischer Wärme und des Grüneisen-Parameters ergeben sich also starke Hinweise auf einen ähnlichen metamagnetischen Übergang wie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, jedoch mit einer deutlich reduzierten Energieskala. Insbesondere der Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Anomalie im Magnetfeld, der wie für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ ebenso auch für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ auftritt, kann als deutliches Indiz dafür gewertet werden, dass auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ ein Wechsel des Grundzustands im Magnetfeld stattfindet. Offenbar korreliert die Energieskala dieses Übergangs mit der Verkipfung der RuO_6 -Oktaeder, die für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ deutlich größer ausfällt als für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$. Demnach trägt die Verkipfung der Oktaeder zur Destabilisierung der ferromagnetischen Korrelationen bei, während der Wechsel der dominierenden Korrelation von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch jedoch letztlich an die Stauchung der Oktaeder und die damit verbundene Absenkung des γ -Bandes gebunden bleibt. Möglicherweise werden allerdings erst mit der Verkipfung der Oktaeder etwa durch eine Verringerung der Bandbreite die Bedingungen geschaffen, unter denen dann die Absenkung des γ -Bandes zu dieser Unterdrückung der ferromagnetischen Korrelationen führt.

5.5. Uniaxiale Druckabhängigkeit des metamagnetischen Übergangs

Aus den Anomalien von Magnetostriktion und Magnetisierung am metamagnetischen Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ lässt sich mit Hilfe der Ehrenfest-Relation (vgl. Abschnitt 2.4.2)

$$\frac{\partial H_c}{\partial p_i} = V_{\text{mol}} \frac{\Delta \frac{\partial \Delta L_i / L_i}{\partial H}}{\Delta \frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial H}} \quad (5.14)$$

eine Aussage über die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes H_c des metamagnetischen Übergangs ableiten. Da, wie in Abb. 5.8 und Abb. 5.6 zu erkennen ist, sowohl $\Delta \frac{\partial \Delta L / L}{\partial H} > 0$ als auch $\Delta \frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial H} > 0$, sollte das kritische Feld H_c bei uniaxialem Druck auf die c -Achse zu höheren Feldern hin verschoben werden. Die Hochfeldphase oberhalb des metamagnetischen Übergangs wird somit bei uniaxialem Druck auf die c -Achse destabilisiert.

Eine Destabilisierung dieser Hochfeldphase sollte mit einer Abnahme der magnetischen Suszeptibilität einhergehen. Allgemein gilt für den Zusammenhang zwischen der Magnetostriktion und der Druckabhängigkeit der Magnetisierung (vgl. Abschnitt 2.3)

$$\frac{\partial \Delta L_i / L_i}{\partial H} = - \frac{1}{V_{\text{mol}}} \frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial p_i} \quad (5.15)$$

Für einen Paramagneten mit $M = \chi H$ erhält man somit

$$\Delta L_i / L_i = - \frac{1}{2} \frac{1}{V_{\text{mol}}} \frac{\partial \chi_{\text{mol}}}{\partial p_i} H^2. \quad (5.16)$$

Aus Abb. 5.22 ist zu entnehmen, dass für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ oberhalb von 20 K paramagnetisches Verhalten mit $M \sim H$ vorliegt und auch die Magnetostriktion zeigt das nach Gl. 5.16 erwartete H^2 -Verhalten für $\Delta L_i(H)/L_i$ sowohl parallel zur c -Achse ($i = c$) als auch senkrecht zur c -Achse ($i = ab$), wie in Abb. 5.26 gezeigt ist. Damit folgt aus den in Abb. 5.26 dargestellten Ergebnissen für die Magnetostriktion $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ eine Abnahme der magnetischen Suszeptibilität unter Druck auf die c -Achse, was in Bezug auf die Druckabhängigkeit der ferromagnetischen Korrelationen äquivalent ist zu der für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ abgeleiteten Destabilisierung der Hochfeldphase des metamagnetischen Übergangs.

Im Gegenzug lässt sich aus der negativen Magnetostriktion senkrecht zur c -Achse (vgl. Abb. 5.26) auf eine Zunahme der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ unter Druck senkrecht zur c -Achse schließen. Für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ liegen derzeit (noch) keine Messungen der Magnetostriktion senkrecht zur c -Achse vor. Nach den mittels Neutronenstreuung beobachteten strukturellen Änderungen oberhalb und unterhalb des metamagnetischen Übergangs (vgl. Abschnitt 5.3.1) ist jedoch eine negative Anomalie für die Magnetostriktion zu erwarten, was dann

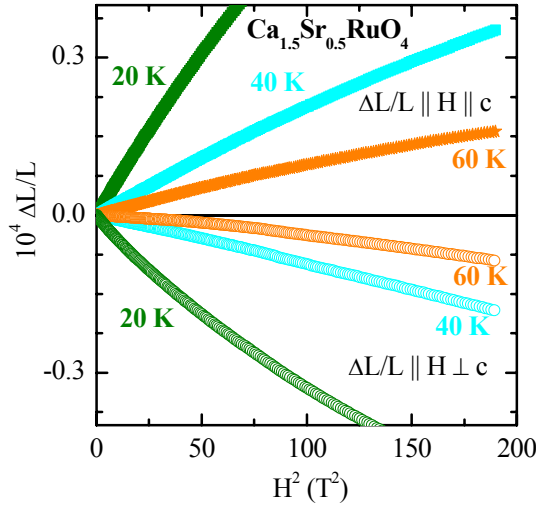


Abbildung 5.26.: Magnetostraktion von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ parallel und senkrecht zur c -Achse aufgetragen gegen H^2 . Der nahezu lineare Verlauf bestätigt das H^2 -Verhalten von $\Delta L/L$ bei höheren Temperaturen. Die Messungen wurden jeweils in longitudinalem Magnetfeld durchgeführt.

nach Gl. 5.14 eine negative Druckabhängigkeit des kritischen Feldes des metamagnetischen Übergangs impliziert. Dies entspricht einer Stabilisierung der Hochfeldphase in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei Druck senkrecht zur c -Achse und ist äquivalent zu der für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ beobachteten positiven Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

Die Äquivalenz der Druckabhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ und denen von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in der Hochfeldphase können als weiteres Indiz für eine enge Verwandtschaft gewertet werden, und unterstützen damit die Idee eines metamagnetischen Übergangs in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$, dessen kritisches Feld durch die Sr-Dotierung auf einen Wert nahe Null reduziert worden ist.

Unter Druck auf die c -Achse wird also sowohl die paramagnetische Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ kleiner als auch das kritische Feld des metamagnetischen Übergangs in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zu höheren Feldstärken hin verschoben. Beide Effekte können auf die Destabilisierung ferromagnetischer Korrelationen zurückgeführt werden. Dies ist konsistent mit einer Stauchung der RuO_6 -Oktaeder unter Druck auf die c -Achse und der daraus resultierenden Absenkung und stärkeren Besetzung des γ -Bands relativ zum α - und β -Band, was nach Abschnitt 5.1.4 antiferromagnetische gegenüber ferromagnetischen Korrelationen begünstigen sollte.

Messungen von P. Steffens[149] an Ca_2RuO_4 mittels Röntgen- und Neutronenbeugung zeigen, dass unter hydrostatischem Druck und hinreichend tiefen Temperaturen die antiferromagnetische Ordnung in eine ferromagnetischen Ordnung übergeht. Dieser Übergang findet bei etwa 0.5 GPa statt und wird begleitet von (i) einer sprunghaften Elongation der c -Achse, (ii) einer Unterdrückung der orthorhombischen Aufspaltung, (iii) einer sprunghaften Verkürzung von a - und b -Achse

sowie (iv) einer Reduktion der Oktaederkipfung. Wie beim metamagnetischen Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bleibt jedoch ein endlicher Kippwinkel erhalten. Der Blick auf die Ru–O-Bindungslängen zeigt, dass es bei diesem strukturellen Übergang zu einer Streckung der RuO_6 -Oktaeder kommt, Ru–O(2) wird länger und Ru–O(1) wird kürzer. Dieser unter hydrostatischem Druck beobachtete Übergang von antiferromagnetischen zu ferromagnetischen Korrelationen ist konsistent mit den oben vorgestellten uniaxialen Druckabhängigkeiten der paramagnetischen Suszeptibilität in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ und des metamagnetischen Übergangsfeldes in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$. Unter hydrostatischem Druck überwiegt offenbar der Einfluss auf die a - und die b -Achse, es kommt zu einer Elongation der Oktaeder, was wiederum ferromagnetische Korrelationen stabilisiert.

5.6. Anisotrope Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften

In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits an verschiedenen Stellen auf die Beobachtung einer anisotropen Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften hingewiesen. In diesem Abschnitt soll auf diese Beobachtungen näher eingegangen werden. Gemein ist all diesen Beobachtungen, dass ein Magnetfeld senkrecht zur c -Achse einen deutlich stärkeren Effekt hat als ein Magnetfeld parallel zur c -Achse:

- **Magnetisierung:** Der scharfe Anstieg der Magnetisierung am metamagnetischen Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ tritt für $H||c$ erst bei einem etwa doppelt so starken Magnetfeld wie für $H \perp c$ auf[22]. Auch für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ zeigt die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen für $H||c$ einen deutlich schwächeren Anstieg bei niedrigen Feldstärken als für $H \perp c$ (vgl. Abb. 5.22).
- **Magnetostriktion:** Sowohl für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ als auch für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ wird für $H \perp c$ eine deutlich größere strukturelle Änderung $\Delta L_i(H)$ im Magnetfeld beobachtet als für $H||c$ (vgl. Abb. 5.8 und Abb. 5.22).
- **Thermische Ausdehnung:** Für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ beobachtet man ebenfalls, dass ein Magnetfeld $H \perp c$ einen deutlich stärkeren Einfluss auf die $\alpha(T)$ -Anomalie hat als ein Magnetfeld $H||c$. Der Effekt, den ein Magnetfeld $H \perp c$ von 4 T auf die $\alpha(T)$ -Anomalie hat, entspricht grob dem Effekt, den man für ein Magnetfeld von etwa 6 T parallel zur c -Achse erwarten würde (vgl. Abb. 5.24). Für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ konnte gezeigt werden, dass der Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Anomalie auf den metamagnetischen Übergang zurück geführt werden kann. Unter der Annahme, dass in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ der metamagnetische Übergang bereits bei sehr kleinen Feldstärken auftritt, kann

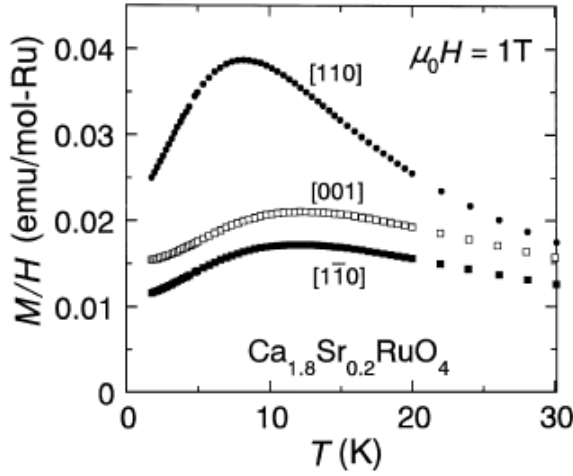


Abbildung 5.27.: Anisotrope magnetische Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ (aus [20]).

dieser anisotrope Einfluss des Magnetfeldes auf die thermische Ausdehnung direkt auf die Anisotropie des kritischen Feldes des metamagnetischen Übergangs zurückgeführt werden.

- **Spezifische Wärme:** Die spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ wurde von T. Zabel sowohl in einem Magnetfeld senkrecht als auch parallel zur c -Achse gemessen [23, 102]. Es zeigt sich auch hier, dass die Unterdrückung der ungewöhnlich großen Tieftemperaturwerte von $\frac{c_p}{T}$ bei gleicher Feldstärke deutlich größer ausfällt, wenn das Magnetfeld senkrecht statt parallel zur c -Achse angelegt wird.

Zu diesen Beobachtungen passt die in Abb. 5.27 gezeigte Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ von Nakatsuji *et al.* [20]. Neben einer großen Anisotropie innerhalb der ab -Ebene ($\chi_{110} \gg \chi_{1\bar{1}0}$) tritt auch eine Anisotropie für Magnetfelder senkrecht und parallel zur c -Achse auf, es gilt $\chi_{1\bar{1}0} < \chi_{001} \ll \chi_{110}$. Weiterhin zeigt die Messung von Nakatsuji *et al.*, dass die Anisotropie mit steigender Temperatur abnimmt. Sigrist *et al.* führen die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ innerhalb der ab -Ebene auf die orthorhombische Verzerrung zurück. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung liefert ihre Rechnung eine *in plane*-Anisotropie, die mit sinkender Temperatur anwächst und bei zunehmender orthorhombischer Verzerrung größer wird [121]. Bei tiefen Temperaturen liegt das Verhältnis von maximaler zu minimaler Suszeptibilität $\frac{\chi_{\max}}{\chi_{\min}}$ in der Größenordnung von 2, was einem Anisotropiefaktor von $\frac{\chi_{\max} - \chi_{\min}}{\chi_{\max} + \chi_{\min}} = 1/3$ entspricht¹¹. Für die Anisotropie der Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ aus Abb. 5.27 erhält man Werte zwischen 0.25 und 0.33.

¹¹Es gilt $\frac{x}{y} = 2 \Rightarrow y = \frac{x}{2}$, damit wird $\frac{x-y}{x+y} = \frac{x-x/2}{x+x/2} = \frac{1}{3}$.

5.6. Anisotrope Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften

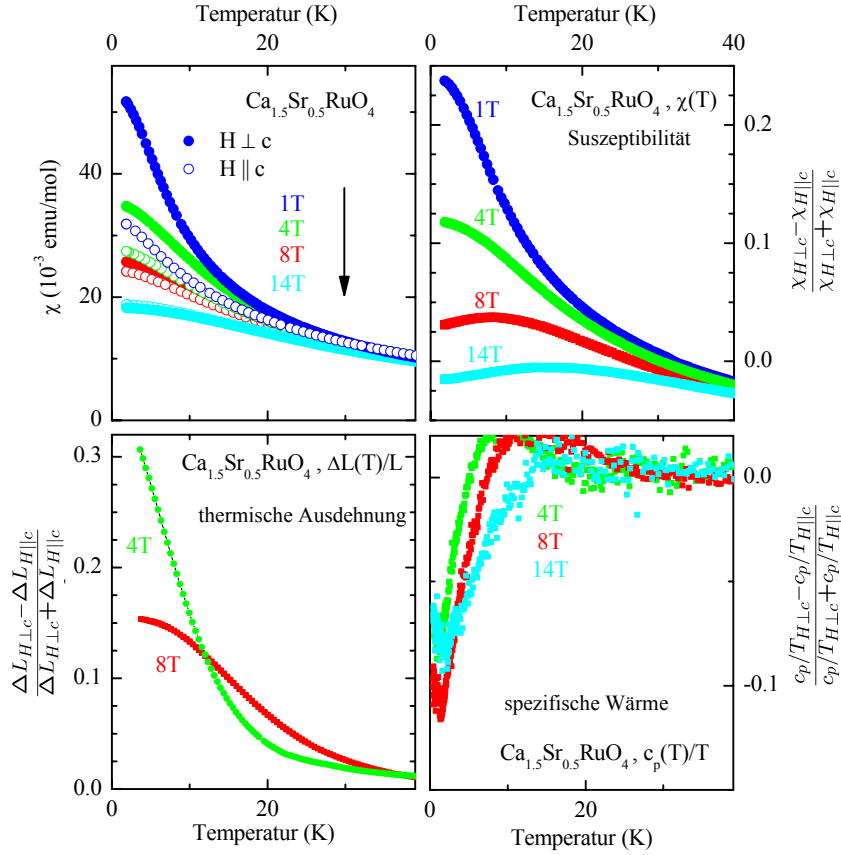


Abbildung 5.28.: Überblick über die Tieftemperaturanisotropie der magnetischen Suszeptibilität sowie der Magnetfeldabhängigkeit von thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$. Es werden jeweils die Ergebnisse der Messungen mit $H \parallel c$ mit jenen der Messungen mit $H \perp c$ verglichen. Oben links ist die Messung der Suszeptibilität in Magnetfeldern parallel und senkrecht zur c -Achse gezeigt. Rechts daneben ist das zur Quantifizierung der anisotropen Magnetfeldabhängigkeit gebildete Verhältnis $\frac{\chi_{H \perp c} - \chi_{H \parallel c}}{\chi_{H \perp c} + \chi_{H \parallel c}}$ gegen die Temperatur aufgetragen. In analoger Weise wurde das Anisotropieverhältnis für die thermische Ausdehnung $\Delta L(T)/L$ (unten links) und den Linearterm der spezifischen Wärme $\frac{c_p}{T}$ (unten rechts) gebildet. All diesen Messgrößen ist gemein, dass ein Magnetfeld senkrecht zur c -Achse stets einen stärkeren Einfluss hat, als ein Magnetfeld parallel zur c -Achse. Die Messung der Suszeptibilität wurde von H. Hartmann durchgeführt und Daten der spezifischen Wärme stammen von T. Zabel[23, 102].

Abbildung 5.28 gibt einen Überblick über die anisotrope Magnetfeldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$. Oben links sind Messungen der magnetischen Suszeptibilität gezeigt. Es wurde dabei sowohl mit $H \parallel c$ (offene Symbole) als auch mit $H \perp c$ (ausgefüllte Symbole) gemessen.¹² Schon auf den ersten Blick fällt auf, dass $\chi(T)$ zu tiefen Temperaturen hin für $H \perp c$ deutlich größere Werte annimmt als für $H \parallel c$. Um diese Anisotropie quantitativ zu erfassen, wurde das Verhältnis $\frac{\chi_{\perp c} - \chi_{\parallel c}}{\chi_{\perp c} + \chi_{\parallel c}}$ gebildet. In Abb. 5.28, oben rechts, ist dieses Verhältnis gegen die Temperatur aufgetragen. Die Anisotropie der Suszeptibilität nimmt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Feldstärke ab, wobei auffällt, dass die Anisotropie für hohe Temperaturen und Magnetfelder das Vorzeichen wechselt, d.h. es wird dann $\chi_{\parallel c} > \chi_{\perp c}$. Abbildung 5.28, unten links, zeigt die analog quantifizierte Anisotropie für die thermische Ausdehnung, gemessen mit $H \parallel c$ und $H \perp c$. Die Anisotropie fällt etwa drei mal so groß aus, zeigt aber ansonsten das gleiche Verhalten wie im Fall der Suszeptibilität, sie verschwindet mit steigender Temperatur und wird mit zunehmender Feldstärke kleiner. In Abbildung 5.28, unten rechts, schließlich ist die Anisotropie der Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme gezeigt. Auch hier zeigt sich das gleiche Temperaturverhalten, die Größe der Anisotropie bleibt jedoch weitgehend unbeeinflusst von der Stärke des Magnetfeldes.

Möglicherweise ist für die in diesem Abschnitt beschriebene anisotrope Magnetfeldabhängigkeit parallel und senkrecht zur c -Achse ein ähnlicher Effekt verantwortlich, wie der von Sigrist *et al.* für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ diskutierte Einfluss der orthorhombischen Verzerrung auf die *in plane*-Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität. Die in Abb. 5.28 dargestellte Anisotropie für $H \perp c$ vs. $H \parallel c$ in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ fällt zwar etwas kleiner aus als die oben für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ diskutierte *in plane*-Anisotropie der Suszeptibilität, aber sie liegt dennoch in der gleichen Größenordnung. Während für die *in plane*-Anisotropie die orthorhombische Verzerrung verantwortlich ist, könnte es im Fall der Anisotropie $H \perp c$ vs. $H \parallel c$ die Stauchung der RuO_6 -Oktaeder sein. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, kommt es beim Abkühlen im Nullfeld zu einer Stauchung der RuO_6 -Oktaeder, die nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.1 im Magnetfeld rückgängig gemacht wird. Genau das gleiche Verhalten zeigt die Anisotropie, die man für $H \perp c$ vs. $H \parallel c$ beobachtet, beim Abkühlen wird sie stärker und im Magnetfeld wird sie schwächer.

¹² $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ liegt gerade an der Grenze zwischen der tetragonalen Struktur und der orthorhombischen Struktur, die für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ vorliegt. Die *in-plane*-Anisotropie sollte daher vernachlässigbar sein.

5.7. Resümee

In $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ liegt eine starke Kopplung zwischen strukturellen und magnetischen Freiheitsgraden vor. Die isovalente Substitution von Sr durch Ca induziert sukzessive eine Drehung, Kippung und Stauchung der RuO_6 -Oktaeder und überführt dabei das paramagnetische Metall Sr_2RuO_4 in den antiferromagnetischen Mott-Isolator Ca_2RuO_4 [18]. Aus dem strukturellen Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ lässt sich eine vereinfachende Leitlinie für die Kopplung zwischen den strukturellen Änderungen und jenen der magnetischen Eigenschaften herauslesen: Die Rotation der RuO_6 -Oktaeder treibt das System in Richtung einer ferromagnetischen Instabilität, während die Kippung der Oktaeder ferromagnetische Korrelationen unterdrückt. Bei Sr-Konzentrationen x zwischen 0.5 und 0.2 wird das Verhalten durch den Wechsel der relevanten magnetischen Korrelation ferromagnetisch zu antiferromagnetisch bestimmt. In diesem Bereich wird das Auftreten eines metamagnetischen Übergangs beobachtet[20–22].

Die in diesem Übergangsbereich zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Korrelationen liegenden $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ -Kristalle mit $0.2 \leq x \leq 1$ zeigen starke und anisotrope Anomalien der thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen, wobei die Größe der $\alpha(T)$ -Anomalien bei Reduktion der Sr-Konzentration von $x = 1$ auf $x = 0.2$ und der damit einhergehend zunehmenden Verkippung der RuO_6 -Oktaeder deutlich zunimmt. Längs der c -Achse kommt es beim Abkühlen zu einer deutlichen Kontraktion, während senkrecht zur c -Achse eine Ausdehnung der Struktur beobachtet wird. Basierend auf der Strukturanalyse mittels Röntgen- und Neutronenbeugung können diese strukturellen Effekte auf eine Stauchung der RuO_6 -Oktaeder zurückgeführt werden[136], aus der wiederum eine Änderung der orbitalen Besetzung als Folge einer Jahn-Teller-artigen Kopplung zwischen strukturellem und orbitalem Freiheitsgrad resultiert. Dies bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen das γ -Band relativ zum α - und β -Band abgesenkt und stärker besetzt wird.

Im Magnetfeld finden genau gegensätzliche strukturelle Änderungen statt. In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ beobachtet man am metamagnetischen Übergang eine deutliche Elongation der c -Achse. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten[136] kann eine vollständige Unterdrückung der Verkippung der RuO_6 -Oktaeder jedoch ausgeschlossen werden. Stattdessen resultiert die Ausdehnung der c -Achse aus der Elongation der Oktaeder am metamagnetischen Übergang, was auf eine Anhebung des γ -Bands relativ zu α - und β -Band und eine damit einhergehende Reduktion der Besetzung des γ -Bands zurückgeführt werden kann. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass ein stärker besetztes γ -Band (auf der Niedrigfeldseite des metamagnetischen Übergangs) zur Dominanz antiferromagnetische Korrelationen führt, während eine Reduktion der Besetzung des γ -Band (auf der Hochfeldseite des metamagnetischen Übergangs) ferromagnetische Korrelationen

nen begünstigt. Ein analoger Zusammenhang zwischen Struktur und magnetischen Korrelationen wird in Ca_2RuO_4 beobachtet, wobei dort allerdings die strukturellen Effekte wesentlich größer ausfallen[18]. In Ca_2RuO_4 kommt es mit sinkender Temperatur und damit zunehmender Stauchung der RuO_6 -Oktaeder zunächst zu einem Metall-Isolator-Übergang und bei einer noch stärkeren Stauchung der Oktaeder zu einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung.

Der metamagnetische Übergang in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei H_c geht einher mit einem Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Tieftemperatur-Anomalien. Für $H < H_c$ kommt es zur Stauchung der Oktaeder beim Abkühlen. Für $H > H_c$ beobachtet man hingegen eine Elongation der Oktaeder. Als weiteres Charakteristikum des metamagnetischen Übergangs lässt sich ein deutlicher Anstieg des Grüneisen-Parameters zu tiefen Temperaturen hin identifizieren.

Die spezifische Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ weist einen bei tiefen Temperaturen deutlich erhöhten elektronischen Beitrag $\frac{c_p}{T}$ auf, der als Funktion des Magnetfeldes ein ungewöhnliches Verhalten am metamagnetischen Übergang bei $H_c = 5.7$ T zeigt[23, 102]. Während $\frac{c_p}{T}$ als Funktion des Magnetfeldes bei tiefen Temperaturen genau am metamagnetischen Übergang ein Maximum aufweist, tritt bei höheren Temperaturen in den $\frac{c_p(H)}{T}$ -Kurven ein Minimum am metamagnetischen Übergang auf. Mittels eines einfachen *mean field*-Modells, kann dieses zunächst rätselhafte Verhalten auf eine reduzierte Temperaturabhängigkeit der Entropie als Folge einer erhöhten Tieftemperatur-Entropie am metamagnetischen Übergang zurück geführt werden. Auch der nicht-monotone Verlauf der $\frac{c_p(T)}{T}$ -Kurven bei tiefen Temperaturen und der Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Anomalien am metamagnetischen Übergang kann mit dieser Beschreibung reproduziert werden. Diese enge Korrelation des anomalen Verhaltens von spezifischer Wärme und thermischer Ausdehnung wird auch durch das Skalenverhalten von $\frac{\alpha(H)}{T}$ und $\frac{c_p(H)}{T}$ auf einer reduzierten Magnetfeldskala $\frac{H-H_c}{T}$ unterstrichen.

Der Grüneisen-Parameter $\Gamma_c(T, H)$ zeigt den aus dem Verhalten der thermischen Ausdehnung resultierenden Vorzeichenwechsel am metamagnetischen Übergang. In Magnetfeldern deutlich unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs strebt $\Gamma_c(T)$ bei tiefen Temperaturen einem konstanten Wert zu. In Magnetfeldern nahe am metamagnetischen Übergang beobachtet man deutlich erhöhte Tieftemperaturwerte, eine Divergenz des Grüneisen-Parameters tritt jedoch nicht auf. Allerdings könnte auf Grund der starken Verbreiterung des Übergangs eine Divergenz, die im homogenen System auftreten würde, durchaus unterdrückt sein. Prinzipiell können ein Vorzeichenwechsel und eine Divergenz des Grüneisen-Parameters als Hinweis auf einen quantenkritischen Punkt gewertet werden[35, 38, 39].

Der Vergleich mit den metamagnetischen Übergängen in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ und CeRu_2Si_2 fördert deutliche Parallelen zu Tage. Auch in diesen Systemen tritt ein anomales Verhalten der thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen auf und die An-

omalien weisen in Magnetfeldern unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs ein unterschiedliches Vorzeichen auf[16, 138]. Ferner wird ebenfalls eine deutliche Magnetfeldabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme beobachtet[139–141]. In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ fällt der metamagnetische Übergang jedoch deutlich breiter aus als in den beiden anderen Systemen. In $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ liegt ein metamagnetischer kritischer Endpunkt bei (T^*, H^*) vor, dessen Temperatur T^* als Funktion des Winkels, unter dem das Magnetfeld angelegt wird, reduziert werden kann. Für $H||c$ wird $T^* \simeq 0$, d.h. es liegt ein metamagnetischer quantenkritischer Endpunkt vor[147]. Die Anomalien der thermischen Ausdehnung von $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ bei tiefen Temperaturen zeigen Übereinstimmungen mit dem nach Rechnungen von M. Garst auf der Basis ferromagnetischer Quantenfluktuationen erwarteten Skalenverhalten [16]. Auch für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ lässt sich für die $\alpha(T)$ -Anomalien ein Skalenverhalten nachweisen, das den Erwartungen für ferromagnetische Fluktuationen folgt. Dabei fällt allerdings auf, dass bei tiefen Temperaturen das Skalenverhalten signifikant besser für den Fall dreidimensionaler Spinfluktuationen erfüllt ist, während für die Hochtemperaturseite der $\alpha(T)$ -Anomalien das Skalenverhalten etwas besser für den Fall zweidimensionaler Spinfluktuationen erfüllt ist.

$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ liegt genau an der Grenze zwischen der Struktur, die durch eine reine Rotation der RuO_6 -Oktaeder gekennzeichnet wird ($x > 0.5$) und jener Struktur, in der zusätzlich zu der Drehung auch noch eine Verkipfung der Oktaeder beobachtet wird ($x < 0.5$). Die magnetischen Eigenschaften, die Unterdrückung des ungewöhnlich großen elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme im Magnetfeld sowie die Ergebnisse inelastischer Neutronenstreuung deuten auf stark erhöhte ferromagnetische Fluktuationen hin[21, 23, 102, 134]. Aus dem Verhalten von Magnetisierung, Magnetostraktion, thermischer Ausdehnung, spezifischer Wärme sowie des Grüneisen-Parameters ergeben sich deutliche Hinweise auf einen ähnlichen metamagnetischen Übergang wie in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, allerdings mit einer stark reduzierten Energieskala. Dies weist auf eine Korrelation der Energieskala des metamagnetischen Übergangs mit der Verkipfung der RuO_6 -Oktaeder hin. Für $x = 0.2$, wo die Oktaederkipfung deutlich größer ausfällt als für $x = 0.5$, tritt auch der metamagnetische Übergang erst bei höheren Temperaturen auf.

Möglicherweise führt die Verkipfung der Oktaeder zu einer Destabilisierung der ferromagnetischen Korrelationen, was den metamagnetischen Übergang bei zunehmender Oktaederkipfung zu höheren Magnetfeldern schiebt. Basierend auf dem Verhalten der Anomalien der thermischen Ausdehnung sowie den strukturellen Änderungen, die beim metamagnetischen Übergang in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ beobachtet werden, scheint jedoch der Verzerrung der RuO_6 -Oktaeder und den damit verbundenen Änderungen der orbitalen Besetzung eine Schlüsselrolle bei dem Wechsel der dominierenden Korrelationen von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch zuzufallen. Die Verkipfung der RuO_6 -Oktaeder, die auch oberhalb des metamagnetischen

Übergangs in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ noch vorhanden ist, könnte also etwa durch die Verringerung der Bandbreiten erst die Bedingungen schaffen, unter denen dann die Absenkung und stärkere Besetzung des γ -Bands relativ zum α - und β -Band zur Unterdrückung der ferromagnetischen Korrelationen führt. In diesem Sinne ist die Kippung der Oktaeder eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Unterdrückung ferromagnetischer Korrelationen.

Die Analyse der uniaxialen Druckabhängigkeiten der paramagnetischen Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ und des metamagnetischen Übergangsfeldes in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ deutet auf eine Destabilisierung ferromagnetischer Korrelationen unter Druck auf die c -Achse hin. Dies macht sich in einer Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ und einer Stabilisierung der Niedrigfeld-Phase unterhalb des metamagnetischen Übergangs bei Druck auf die c -Achse bemerkbar. Für uniaxialen Druck senkrecht zur c -Achse beobachtet man genau den gegenteiligen Effekt, die Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ nimmt zu und die Hochfeldphase oberhalb des metamagnetischen Übergangs in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ wird stabilisiert, was für eine Verstärkung ferromagnetischer Korrelationen spricht. Diese uniaxialen Druckabhängigkeiten sind also konsistent mit der Hypothese, dass eine Stauchung der Oktaeder und damit die Absenkung des γ -Bands relativ zu α - und β -Band ferromagnetische Korrelationen unterdrückt, während eine Elongation der Oktaeder genau den gegenteiligen Effekt hat.

Abschließend bleibt noch festzuhalten, dass die Feldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei tiefen Temperaturen stark anisotrop ist, ein Magnetfeld senkrecht zur c -Achse ruft bei tiefen Temperaturen stets einen stärkeren Effekt hervor, als ein Magnetfeld parallel zu c -Achse. Diese Anisotropie korreliert mit der Stauchung der RuO_6 -Oktaeder, d.h. mit steigender Temperatur wird sie ebenso kleiner wie beim Anlegen eines Magnetfeldes.

6. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können in drei große Themenkomplexe gegliedert werden. Der erste umfasst die Weiterentwicklung des *TADMS*-Dilatometers, der zweite die Untersuchung der Kopplung zwischen magnetischer und ferroelektrischer Ordnung in GdMnO_3 und der dritte die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $0.2 \leq x \leq 0.5$.

Im *TADMS*-Dilatometer tritt konstruktionsbedingt ein Temperaturgradient in der Probe auf. Dieser führt zu einer Unsicherheit der Messergebnisse sowohl auf Grund der inhomogenen Temperaturverteilung in der Probe als auch auf Grund eines, von der Wärmeleitfähigkeit der Probe abhängigen, nicht-reproduzierbaren Zelleffekts. Beide Probleme gewinnen vor allem zu hohen Temperaturen hin an Bedeutung. Als Alternative zu dem bislang verwendeten, parallel zur Probe liegenden Wärmebypass wurde eine Lösung entwickelt, die aus einem Thermoelement, einem zusätzlichen Heizer und einem in das Messprogramm integrierten PID-Regler besteht. Damit ist nun eine sehr genaue Messung und Kontrolle der Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite der Probe möglich, so dass die Unsicherheit der Messergebnisse bezüglich der Inhomogenität der Proben temperatur ausgeräumt werden konnte. Das zweite Problem, der zu hohen Temperaturen hin große und nicht-reproduzierbare Zelleffekt, konnte jedoch nicht vollständig ausgeräumt werden. Bis etwa 80 K tritt nun nur noch ein kleiner, gut reproduzierbarer Zelleffekt auf. Oberhalb von 80 K nimmt der Zelleffekt jedoch deutlich zu und die Reproduzierbarkeit wird schlechter. Offenbar führt das spezielle Design des *TADMS*-Dilatometers zu einem weit komplexeren Zelleffekt, als zunächst angenommen. Dennoch lassen sich bei Beschränkung auf Temperaturen unterhalb von 80 K zuverlässige, reproduzierbare Messungen durchführen. Die großen Stärken des *TADMS*-Dilatometers liegen dabei in der Möglichkeit, $\alpha(T)$ -Messungen sowohl mit steigender als auch mit fallender Temperatur bei unterschiedlichen Temperaturdriften durchführen zu können, sowie in der hohen Temperaturstabilität bei Magnetostruktionsmessungen. Die neu entwickelte, mit einer Hall-Sonde und speziellen Anlegekanten für die Probe versehene Probenaufgabe ermöglicht nun zudem eine sehr genaue Orientierung der Probe relativ zum Magnetfeld bei Messungen in einem transversal, also senkrecht zur detektierten Längenänderung, anliegenden Magnetfeld.

Die Untersuchungen an multiferroischem GdMnO_3 zeigen eine starke Kopplung aller drei Phasenübergänge bei T_N , T_c und T_{FE} ans Gitter. Der Übergang bei T_N

von der paramagnetischen in die inkomensurabel geordnete ICAFM-Phase ist von 2. Ordnung. Die beiden Übergänge bei T_c und T_{FE} in die cAFM-Phase bzw. in die ferroelektrische Phase sind von 1. Ordnung und weisen eine ausgeprägte Hysterese auf. Basierend auf den Messungen von thermischer Ausdehnung und Magnetostriktion muss das von Kimura *et al.* vorgeschlagene Phasendiagramm um das Abbiegen des unteren Arms der ICAFM-cAFM-Phasengrenze in der H – T -Ebene bei kleinen Magnetfeldern erweitert werden. Die ausgeprägten Hysterese-Effekte im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich führen dazu, dass die reine cAFM-Phase nur beim Abkühlen in einem endlichen Magnetfeld erreicht werden kann. Um in die ferroelektrische Phase zu gelangen, muss dieses Magnetfeld zudem entlang der b -Richtung angelegt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sowohl die cAFM-Phase als auch die ferroelektrische Phase eng an die orthorhombische Aufspaltung gekoppelt sind. Der Übergang in die cAFM-Phase geht einher mit einer drastischen Abnahme der orthorhombischen Aufspaltung, die beim Übergang in die ferroelektrische Phase jedoch wieder zunimmt. Erklärt werden kann diese mit dem Einfluss der strukturellen Verzerrung auf die Konkurrenz zwischen der ferromagnetischen Kopplung nächster Nachbarn und der, als Folge der orthorhombischen Verzerrung anisotropen antiferromagnetischen Kopplung übernächster Nachbarn. Die Kopplung der Ferroelektrizität an die orthorhombische Aufspaltung deutet darauf hin, dass die ferroelektrische Ordnung in ähnlicher Weise wie in $TbMnO_3$ durch eine komplexe magnetische Ordnung induziert wird. In hohen Magnetfeldern $H||b$ wird die ferroelektrische Ordnung destabilisiert, was auf die Unterdrückung der komplexen magnetischen Ordnung zurückgeführt werden kann, da die Momente zunehmend parallel ausgerichtet werden.

Die Analyse der uniaxialen Druckabhängigkeiten liefert für die Temperatur T_N des Übergangs von der paramagnetischen in die langreichweitig geordnete ICAFM-Phase eine Abnahme bei Verstärkung der orthorhombischen Aufspaltung und einen Anstieg unter Druck auf die c -Achse. Ersteres kann auf den Einfluss der Struktur auf die Konkurrenz zwischen der ferromagnetischen NN-Kopplung und der anisotropen antiferromagnetischen NNN-Kopplung zurückgeführt werden. Die Stabilisierung der langreichweitigen Ordnung unter Druck auf die c -Achse hingegen kann mit einer Stärkung der Kopplung zwischen den Ebenen erklärt werden. Die $GdFeO_3$ -Verzerrung bewirkt sowohl eine Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung als auch eine Verkürzung der c -Achse. Ausgehend von dem weniger verzerrten $LaMnO_3$ beobachtet man zunächst eine Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung mit zunehmender $GdFeO_3$ -Verzerrung. Der Effekt der Destabilisierung durch die Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung ist demnach stärker, als die stabilisierende Wirkung der kürzeren c -Achse. Etwa ab $EuMnO_3$ stagniert das Absinken von T_N jedoch bei weiter zunehmender $GdFeO_3$ -Verzerrung und es treten zwei magnetische Phasenübergänge auf. Es scheint, dass in der stärker

verzerren die Destabilisierung der langreichweitigen Ordnung auf Grund der zunehmenden orthorhombischen Verzerrung durch die stabilisierende Wirkung der kürzeren c -Achse überkompensiert wird. Die Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen T_c und T_{FE} können direkt mit den entsprechenden Änderungen der $GdFeO_3$ -Verzerrung erklärt werden. Diese koppelt eine kürzere c -Achse auch mit einer größeren orthorhombischen Aufspaltung, so dass Druck auf die c -Achse zu einer Destabilisierung der cAFM-Phase und einer Stabilisierung der ferroelektrischen Phase führt. Die Untersuchung der magnetoelastischen Kopplung liefert natürlich lediglich indirekte Informationen über die magnetische Struktur von $GdMnO_3$, eine zweifelsfreie Bestimmung steht noch aus. Dennoch liegen nun auch für $GdMnO_3$ starke Hinweise vor, dass die ferroelektrische Ordnung durch eine komplexe magnetische Ordnung induziert wird.

Die Untersuchung der magnetoelastischen Kopplung in $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ mit $0.2 \leq x \leq 0.5$ widerlegt die Annahme, dass die Unterdrückung der bei $x = 0.5$ stark erhöhten ferromagnetischen Fluktuationen allein auf die einsetzende Kippung der RuO_6 -Oktaeder bei weiterer Reduktion der Sr-Konzentration x zurückzuführen ist. Die strukturellen Änderungen am metamagnetischen Übergang in $x = 0.2$ fallen deutlich kleiner aus, als beim vollständigen Rückgang der Kippung zu erwarten wäre. Die Untersuchung dieser strukturellen Änderungen mittels Diffraktionsmethoden zeigt, dass es neben der lediglich leichten Änderung des Kippwinkels auch zu einer Elongation der RuO_6 -Oktaeder kommt. Bei Sr-Konzentrationen zwischen $x = 1$ und 0.2 werden starke, anisotrope Tieftemperatur-Anomalien der thermischen Ausdehnung beobachtet, die auf einen elektronischen Ursprung zurückgeführt werden können. Unterhalb von 30 K kommt es beim Abkühlen zu einer ausgeprägten Verkürzung der c -Achse und einer Ausdehnung der Struktur senkrecht dazu, was auf eine Stauchung der Oktaeder zurückgeführt werden kann. Diese Anomalie ist um so ausgeprägter, je geringer die Sr-Konzentration ist. Für $x = 0.2$ korreliert diese Anomalie mit einem deutlichen Absinken der magnetischen Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen hin, was als Hinweis auf die Schlüsselrolle einer orbitalen Umbesetzung beim Wechsel der dominierenden Korrelation von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch gewertet werden kann. Eine Stauchung der Oktaeder führt zur Absenkung des γ -Bands relativ zum α - und β -Band und somit zu einem Transfer von Elektronen in das γ -Band. Unterstrichen wird dies auch durch die Invertierung dieser $\alpha(T)$ -Anomalie in Magnetfeldern oberhalb des metamagnetischen Übergangs.

Als Charakteristika des metamagnetischen Übergangs in $Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO_4$ können ein Vorzeichenwechsel der $\alpha(T)$ -Tieftemperatur-Anomalie genau am metamagnetischen Übergang und ein deutliches Ansteigen des Grüneisen-Parameters zu tiefen Temperaturen hin identifiziert werden. Eine Divergenz des Grüneisen-Parameters, wie sie in der Nähe eines quantenkritischen Punktes zu erwarten wäre, wurde jedoch nicht beobachtet. Dies kann allerdings auch auf die, aus der intrinsischen In-

homogenität des dotierten Systems resultierenden Ausschmierung des Übergangs zurückgeführt werden. Beide Charakteristika werden auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ beobachtet, allerdings bei deutlich kleineren Magnetfeldern. Der Grüneisen-Parameter zeigt bereits im Nullfeld einen starken Anstieg zu tiefen Temperaturen hin, der im Magnetfeld kontinuierlich unterdrückt wird. Dies weist darauf hin, dass auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ der gleiche Übergang auftritt, allerdings mit einem deutlich kleineren Übergangsfeld als in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$. Demnach korreliert das metamagnetische Übergangsfeld mit der Kippung der Oktaeder. Dies ist auch konsistent mit der uniaxialen Druckabhängigkeit des metamagnetischen Übergangsfeldes, das bei uniaxialen Druck auf die c -Achse kleiner wird. Offenbar führt die Kippung der Oktaeder zu einer Destabilisierung der ferromagnetischen Korrelationen, weshalb ein zunehmend größeres Magnetfeld notwendig ist. Die ferromagnetischen Korrelationen selbst sind jedoch an die Elongation der Oktaeder geknüpft. Möglicherweise schafft die Kippung der Oktaeder etwa durch Verringerung der Bandbreite aber erst die Vorbedingung, unter der es dann durch eine Stauchung der Oktaeder bzw. die orbitale Umbesetzung zu einem Wechsel der dominierenden magnetischen Korrelationen von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch kommt. Die Verkippung der Oktaeder ist demnach eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Unterdrückung ferromagnetischer Fluktuationen. Ein äquivalentes Ergebnis erhält man für die uniaxiale Druckabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$. Druck auf die c -Achse bewirkt eine Reduktion der Suszeptibilität, die auf eine Destabilisierung der ferromagnetischen Korrelationen zurückzuführen ist. Uniaxialer Druck senkrecht zur c -Achse führt hingegen zu einer Erhöhung der paramagnetischen Suszeptibilität, was auf eine Stabilisierung ferromagnetischer Korrelationen hinweist.

Neben der thermischen Ausdehnung zeigt in dieser Region des Phasendiagramms von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ auch die spezifische Wärme ein anomales Verhalten bei tiefen Temperaturen. Mittels eines einfachen *mean field*-Modells kann das anomale Verhalten beider Größen innerhalb der H - T -Ebene reproduziert werden. Diese phänomenologische Beschreibung führt die Anomalien in den $\alpha(T, H)$ - und $\frac{c_p(T, H)}{T}$ -Kurven auf eine am metamagnetischen Übergang erhöhte Entropie zurück, die zu einer reduzierten Temperaturabhängigkeit der Entropie bei $H = H_c$ und somit zu dem beobachteten Minimum von $\frac{c_p(H)}{T}$ bei H_c führt.

Der Vergleich mit metamagnetischen Übergängen in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ und CeRu_2Si_2 fördert deutliche Parallelen zu Tage. Auch in diesen Systemen tritt ein anomales Verhalten der thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen auf und die Anomalien weisen in Magnetfeldern unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs ein unterschiedliches Vorzeichen auf. Ferner wird ebenfalls eine deutliche Magnetfeldabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme beobachtet. In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ fällt der metamagnetische Übergang jedoch deut-

lich breiter aus als in den beiden anderen Systemen, was wahrscheinlich an der bereits erwähnte Inhomogenität des dotierten Systems liegt. Für die Tieftemperatur-Anomalien von $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ lässt sich ein Skalenverhalten nachweisen, das kompatibel mit einem metamagnetischen quantenkritischen Endpunkt ist. Dieser Nachweis gelingt für $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ jedoch nicht zweifelsfrei, was möglicherweise auf die starke Ausschmierung des metamagnetischen Übergangs zurückzuführen ist. Allerdings liegen, im Gegensatz zu $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, für $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bislang auch keine Hinweise aus anderen Messgrößen auf einen quantenkritischen Endpunkt vor.

Zu guter Letzt bleibt noch fest zu halten, dass die Feldabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ bei tiefen Temperaturen stark anisotrop ist, ein Magnetfeld senkrecht zur c -Achse ruft bei tiefen Temperaturen stets einen stärkeren Effekt hervor, als ein Magnetfeld parallel zu c -Achse. Diese Anisotropie korreliert mit der Stauchung der RuO_6 -Oktaeder, d.h. mit steigender Temperatur wird sie ebenso kleiner wie beim Anlegen eines Magnetfeldes.

Literaturverzeichnis

- [1] E. du Trémolet de Lacheisserie. *Magnetostriction*. CRC Press 1. Auflage 1993. 1, 5
- [2] N.A. Spaldin und M. Fiebig. *Science* **309**, 391 (2005). 1
- [3] M. Fiebig. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 123 (2005). 1, 50, 51
- [4] H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut und E. F. Forrat. *Acta Crystallogr.* **16**, 957 (1963). 1, 49
- [5] E.F. Bertaut und M. Mercier. *Phys. Lett.* **5**, 27 (1963). 1, 49
- [6] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Frohlich, A.V. Goltsev und R.V. Pisarev. *Nature* **419**, 818 (2002). 1, 49
- [7] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura und A.P. Ramirez. *Phys. Rev. B* **71**, 224425 (2005). 1, 49, 64, 65, 68, 74, 76, 78, 79
- [8] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk und J.W. Lynn. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005). 2, 49, 53, 54, 61, 64
- [9] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda und Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097202 (2006). 2, 49, 53, 61, 65
- [10] M. Mostovoy. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006). 2, 53, 54, 55, 64, 85
- [11] H. Katsura, N. Nagaosa und A.V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005). 2, 53
- [12] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz und F. Lichtenberg. *Nature* **372**, 532–534 (1994). 2, 93
- [13] A.P. Mackenzie und Y. Maeno. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 657 (2003). 2, 96
- [14] S.A. Grigera, R.S. Perry, A.J. Schofield, M. Chiao, S.R. Julian, G.G. Lonzarich, S.I. Ikeda, Y. Maeno, A.J. Millis und A.P. Mackenzie. *Science* **294**, 329 (2001). 2, 131

- [15] S.A. Grigera, P. Gegenwart, R.A. Borzi, F. Weickert, A.J. Schofield, R.S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Maeno, A.G. Green und A.P. Mackenzie. *Science* **306**, 1154 (2004). 2, 131
- [16] P. Gegenwart, F. Weickert, M. Garst, R.S. Perry und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 136402 (2006). 2, 130, 131, 132, 133, 135, 153
- [17] I.I. Mazin und D.J. Singh. *Phys. Rev. B* **56**, 2556 (1997). 2, 93
- [18] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **63**, 174432 (2001). 2, 93, 99, 101, 102, 104, 109, 113, 116, 151, 152
- [19] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998). 2, 93
- [20] S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2666 (2000). 2, 93, 102, 112, 113, 148, 151
- [21] S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **62**, 6458 (2000). 2, 93, 94, 100, 102, 105, 112, 113, 151, 153
- [22] S. Nakatsuji, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, K. Sugahara, M. Yoshioka und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 137202 (2003). 2, 3, 93, 100, 101, 102, 103, 112, 113, 114, 116, 119, 120, 140, 147, 151
- [23] T. Zabel. *Aufbau eines Tieftemperatur-Kalorimeters und kalorische Messungen an $TlCuCl_3$ und $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$* . Dissertation, Universität zu Köln 2004. 3, 45, 94, 107, 112, 113, 120, 121, 143, 148, 149, 152, 153, 185, 190
- [24] J. Baier, D. Meier, K. Berggold, J. Hemberger, A. Balbashov, J.A. Mydosh und T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **73**, 100402(R) (2006). 3, 50, 67, 69, 72, 75, 77, 112, 113
- [25] C. Kittel und H. Krömer. *Physik der Wärme*. R. Oldenburg Verlag 2. Auflage 1984. 5
- [26] H. Stumpf und A. Rieckers. *Thermodynamik* Band 1. Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig 1976. 5
- [27] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill 1985. 5
- [28] T. Fließbach. *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH 3. Auflage 1999. 5, 10
- [29] E. Müller-Hartmann. *Universität zu Köln* (1972). 5

- [30] D.I. Khomskii. *Universität zu Köln* (2003). 5, 6, 10, 11
- [31] T.H.K. Barron, J.G. Collins und G.K. White. *Adv. in Phys.* **29**, 609 (1980). 5, 6
- [32] B.S. Chandrasekhar und E. Fawcett. *Adv. in Phys.* **20**, 775 (1971). 5, 8
- [33] W. Gebhardt und U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Friedr. Vieweg & Sohn 1. Auflage 1980. 12
- [34] G.R. Stewart. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001). 12
- [35] M. Garst und A. Rosch. *Phys. Rev. B* **72**, 205129 (2005). 13, 14, 15, 130, 132, 152
- [36] W. Göpel und H.-D. Wiemhöfer. *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag 1st. Auflage 200. 13
- [37] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing New York 1976. 13, 14
- [38] R. KÜchler, N. Oeschler, P. Gegenwart, T. Cichorek, K. Neumaier, O. Tegus, C. Geibel, J.A. Mydosh, F. Steglich, L. Zhu und Q. Si. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 66404 (2003). 15, 130, 152
- [39] L. Zhu, M. Garst, A. Rosch und Q. Si. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 66404 (2003). 15, 130, 152
- [40] A.M. Thompson. *IRE Transactions on Instrumentation* **I-7**, 245 (1958). 18
- [41] R. Schefzyk. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1980. 19, 20, 24
- [42] Andeen-Hagerling. *AH 2500A - Operation and Maintenance Manual* (1995). 19
- [43] G.K. White. *Cryogenics* **1**, 151 (1961). 20
- [44] U. Ammerahl. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1995. 20, 22, 25, 42
- [45] T. Lorenz. *Thermodynamische Eigenschaften des Spin-Peierls-Systems CuGeO₃*. Dissertation, Universität zu Köln 1998. 22, 25, 27, 28, 30, 38, 39, 42
- [46] N. Johannsen. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2003. 22, 27, 42
- [47] G. Brändli und R. Griesen. *Cryogenics* **13**, 299 (1973). 24, 25
- [48] R. Pott. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1977. 24

- [49] H. Weiß. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1988. 24
- [50] M. Kriener. *Spinzustandsänderung, magnetische Ordnung und Metall-Isolator-Übergang in Kobaltaten*. Dissertation, Universität zu Köln 2005. 24
- [51] T. Auweiler. *Aufbau eines hochauflösenden Dilatometers und Messung der thermischen Ausdehnung von Hochtemperatur-Supraleitern in hohen Magnetfeldern*. Dissertation, Universität zu Köln 1995. 24, 26, 27, 38, 39
- [52] O. Heyer. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2005. 25, 114
- [53] S. Stark. Diplomarbeit, Universität zu Köln, in Vorbereitung. 25
- [54] Schott AG. *www.schott.com* (2004). 27
- [55] J. Towara. *private Mitteilung* (2004). 27
- [56] T. Lorenz, U. Ammerahl, T. Auweiler, B. Büchner, A. Revcolevschi und G. Dhalenne. *Phys. Rev. B* **55**, 5914 (1997). 27
- [57] AREPOC. *Datenblatt der Hallsonde LHP-NP in Laborbuch TADMS (Jörg Baier)* (2003). 37
- [58] W. Külzer. *private Mitteilung* (2004). 37
- [59] F.R. Kroeger und C.A. Swenson. *J. Appl. Phys.* **48**, 853 (1977). 39, 40
- [60] K. Aizu. *Phys. Rev. B* **2**, 754 (1970). 49
- [61] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka und Y. Tokura. *Nature* **426**, 55–58 (2003). 49, 50, 68
- [62] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003). 49, 53, 59, 61, 62, 63, 65, 87
- [63] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez und Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004). 49, 59
- [64] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorobév, K.I. Kamilov, A.P. Pyatakov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin und A.M. Balbashov. *Sov. Phys. JETP Lett.* **81**, 22–26 (2005). 49, 67
- [65] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha und S-W. Cheong. *Nature* **429**, 392 (2004). 49
- [66] I. Kagomiya, K. Kohn und T. Uchiyama. *Ferroelectrics* **280**, 131 (2002). 49

- [67] G. Lawes, A.B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R.J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm und A.P. Ramirez. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087205 (2005). 49, 53
- [68] T.H. O'Dell. *Phil. Mag.* **8**, 411 (1963). 51
- [69] W.F. Brown, R.M. Hornreich und S. Shtrikman. *Phys. Rev.* **168**, 574 (1968). 51
- [70] D.I. Khomskii. *cond-mat/0601696* (2006). 52, 53
- [71] A.B. Harris und G. Lawes. *cond-mat/0508730v1* (2005). 53
- [72] I.A. Sergienko und E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2005). 56
- [73] I. Dzyaloshinskii. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958). 56, 58
- [74] T. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960). 56, 58
- [75] I. Solovyev, N. Hamada und K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996). 56, 58
- [76] T. Mizokawa und A. Fujimori. *Phys. Rev. B* **53**, R4201 (1996). 57
- [77] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard und A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998). 57
- [78] E.O. Wollan und W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955). 58
- [79] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett und N. Menyuk. *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961). 58
- [80] S. Ishihara, J. Inoue und S. Maekawa. *Phys. Rev. B* **55**, 8280 (1997). 58
- [81] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard und A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996). 58
- [82] V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gaudart und A. Revcolevschi. *The European Phys. J. B* **11**, 401 (1999). 58
- [83] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **72**, 100102(R) (2005). 59, 61, 65, 66, 68, 78
- [84] R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura und Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Japan* **74**, 2430 (2005). 60, 62, 63

- [85] Los Alamos National Laboratory's Chemistry Division. <http://periodic.lanl.gov/> (2003). 61
- [86] M. Braden. *private Mitteilung* (2006). 61, 109
- [87] J. Hemberger, S. Lobina, H.-A. Krug von Nidda, N. Tristan, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov und A. Loidl. *Phys. Rev. B* **70**, 024414 (2004). 61, 65, 67, 68, 71, 72
- [88] D. Senff. *private Mitteilung* (2006). 63
- [89] K. Noda, S. Nakamura, J. Nagayama und H. Kuwahara. *J. Appl. Phys.* **97**, 10C103 (2005). 65, 71
- [90] H. Kuwahara, K. Noda, J. Nagayama und S. Nakamura. *Physica B* **359**, 1279 (2005). 65
- [91] D. Meier. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2006. 67, 86
- [92] Messung von D. Meier. (2005). 70
- [93] Eigene Messung. (2005). 70, 113
- [94] K. Noda, S. Nakamura und H. Kuwahara. *cond-mat/0504655v1* (2005). 78
- [95] T. Goto, Y. Yamasaki, H. Watanabe, T. Kimura und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **72**, 220403(R) (2005). 79
- [96] Sheng Xu, Y. Moritomo, K. Ohoyama und A. Nakamura. *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 709 (2003). 82, 87
- [97] T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido und T. Fukuda. *Materials Letters* **54**, 238 (2002). 82, 87
- [98] J. Blasco, C. Ritter, J. Garcia, J.M. de Teresa, J. Perez-Cacho und M.R. Ibarra. *Phys. Rev. B* **62**, 5609 (2000). 82, 87
- [99] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z.Q. Mao, Y. Mori und Y. Maeno. *Nature* **396**, 658 (1998). 93
- [100] I. Žutić und I. Mazin. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217004 (2005). 93
- [101] I. Mazin. *SFB-Seminar, Universität zu Köln* (2006). 93
- [102] J. Baier, T. Zabel, M. Kriener, P. Steffens, O. Schumann, O. Friedt, A. Freimuth, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Lorenz und M. Braden. *Physica B, Proceedings of SCES'05* (2006). 94, 107, 120, 121, 143, 148, 149, 152, 153

- [103] J.J. Neumeier, M.F. Hundley, M.G. Smith, J.D. Thompson, C. Allgeier, H. Xie, W. Yelon und J.S. Kim. *Phys. Rev. B* **50**, 17910 (1994). 95
- [104] T. Vogt und D.J. Buttrey. *Phys. Rev. B* **52**, R9843 (1995). 95
- [105] M. Braden, A.H. Moudden, S. Nishizaki, Y. Maeno und T. Fujita. *Physica C* **273**, 248 (1997). 95
- [106] D.J. Singh. *Phys. Rev. B* **52**, 1358 (1995). 96, 97
- [107] T. Oguchi. *Phys. Rev. B* **51**, 1385 (1995). 96, 97
- [108] Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A.P. Mackenzie, N.E. Hussey, J.G. Bednorz und F. Lichtenberg. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 1405 (1997). 96, 97
- [109] C. Bergemann, A.P. Mackenzie, S.R. Julian, D. Forsythe und E. Ohmichi. *Adv. in Phys.* **52**, 639 (2003). 96, 97
- [110] I.I. Mazin und D.J. Singh. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 733 (1997). 96, 97, 107
- [111] A.P. Mackenzie, S.R. Julian, A.J. Diver, G.J. McMullan, M.P. Ray, G.G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki und T. Fujita. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996). 97
- [112] C. Bergemann, S.R. Julian, A.P. Mackenzie, S. NishiZaki und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2662 (2000). 97
- [113] I.I. Mazin und D.J. Singh. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4324 (1999). 97, 107
- [114] Z. Fang und K. Terakura. *Phys. Rev. B* **64**, 020509(R) (2001). 97, 99, 107
- [115] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno und Y. Mori. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3320 (1999). 97, 98
- [116] T. Imai, A.W. Hunt, K.R. Thurber und F.C. Chou. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3006 (1998). 98
- [117] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Mao, Y. Mori und Y. Maeno. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 3945 (1998). 98
- [118] P. Steffens. Dissertation, Universität zu Köln in Vorbereitung. 98
- [119] O. Friedt. *Interplay between electronic, magnetic and structural instabilities in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$: A neutron scattering study*. Dissertation, Université de Paris 2003. 98, 99, 101, 102, 105, 109, 110, 116
- [120] P. Steffens. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2003. 98, 105, 116

- [121] M. Sigrist und M. Troyer. *The European Phys. J. B* **39**, 207–218 (2004). 102, 103, 117, 148
- [122] L. Balicas, S. Nakatsuji, D. Hall, T. Ohnishi, Z. Fisk, Y. Maeno und D.J. Singh. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196407 (2005). 103, 114
- [123] L.M. Galvin, R.S. Perry, A.W. Tyler, A.P. Mackenzie, S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **63**, 161102(R) (2001). 103, 112
- [124] J. Zhang, Ismail, R.G. Moore, S.-C. Wang, H. Ding, R. Jin, D. Mandrus und E.W. Plummer. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066401 (2006). 104
- [125] S. Alexander und P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **133**, A1594–A1603 (1964). 105
- [126] V.I. Anisimov, I.A. Nekrasov, D.E. Kondakov, T.M. Rice und M. Sigrist. *The European Phys. J. B* **25**, 191 (2002). 105, 106
- [127] A. Gukasov, M. Braden, R.J. Papoular, S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087202 (2002). 106, 107, 135
- [128] A. Liebsch. *Europhys. Lett.* **63**, 97 (2003). 106
- [129] A. Liebsch. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 226401 (2003). 106
- [130] A. Liebsch. *Phys. Rev. B* **70**, 165103 (2004). 106
- [131] Z. Fang, N. Nagaosa und K. Terakura. *Phys. Rev. B* **69**, 045116 (2004). 106, 108
- [132] A. Koga, N. Kawakami, T.M. Rice und M. Sigrist. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216402 (2004). 106
- [133] C. Knecht N. Blümer und Dongen P.G.J. van. *Phys. Rev. B* **72**, 081103 (2005). 106
- [134] O. Friedt, P. Steffens, M. Braden, Y. Sidis, S. Nakatsuji und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147404 (2004). 107, 153
- [135] S.-C. Wang, H.-B. Yang, A.K.P. Sekharan, S. Souma, H. Matsui, T. Sato, T. Takahashi, C. Lu, J. Zhang, R. Jin, D. Mandrus, E.W. Plummer, Z. Wang und H. Ding. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177007 (2004). 108
- [136] M. Kriener, P. Steffens, J. Baier, O. Schumann, T. Zabel, T. Lorenz, O. Friedt, R. Müller, A. Gukasov, P. Radaelli, P. Reutler, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno und M. Braden. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267403 (2005). 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 151

- [137] G.H. Wannier. *Phys. Rev.* **79**, 357 (1950). 123
- [138] A. Lacerda, A. de Visser, L. Puech, P. Lejay, P. Haen, J. Flouquet, J. Voiron und F.J. Okhawa. *Phys. Rev. B* **40**, 11429 (1989). 130, 153
- [139] Y. Aoki, T.D. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato, H. Ohkuni, R. Settai, Y. Onuki, E. Yamamoto, Y. Haga, A.V. Andreev, V. Sechovsky, L. Havela, H. Ikeda und K. Miyake. *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181**, 271 (1998). 130, 131, 153
- [140] R.S. Perry, T. Tayama, K. Kitagawa, T. Sakakibara, K. Ishida und Y. Maeno. *J. Phys. Soc. Japan* **74**, 1270 (2005). 130, 153
- [141] F. Obermair, C. Pfleiderer, P. Raychaudhuri, R.S. Perry und Y. Maeno. *Physica B* **359-361**, 1273-1275 (2005). 130, 153
- [142] R. Daou, C. Bergemann und S.R. Julian. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026401 (2006). 130
- [143] F. Weickert, P. Gegenwart, J.A. Mydosh, F. Steglich, C. Kanadani, Y. Tabata, T. Taniguchi und S. Karwarazaki. *Physica B* **359-361**, 68 (2005). 130
- [144] R.A. Borzi, S.A. Grigera, R.S. Perry, N. Kikugawa, K. Kitagawa, Y. Maeno und A.P. Mackenzie. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216403 (2004). 131
- [145] R.S. Perry, K. Kitagawa, S.A. Grigera, R.A. Borzi, A.P. Mackenzie, K. Ishida und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166602 (2004). 131
- [146] K. Kitagawa, K. Ishida, R.S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara und Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127001 (2005). 131
- [147] S.A. Grigera, R.A. Borzi, A.P. Mackenzie, S.R. Julian, R.S. Perry und Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **67**, 214427 (2003). 131, 153
- [148] M. Garst. *private Mitteilung* (2006). 132
- [149] P. Steffens, O. Friedt, P. Alireza, W.G. Marshall, W. Schmidt, F. Nakamura, S. Nakatsuji, Y. Maeno, R. Lengsdorf, M.M. Abd-Elmeguid und M. Braden. *Phys. Rev. B* **72**, 094104 (2005). 146
- [150] V. Kataev, J. Baier, A. Möller, L. Jongen, G. Meyer und A. Freimuth. *Phys. Rev. B* **68**, 140405(R) (2003). 176
- [151] R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M.W. Haverkort, T. Lorenz, G.S. Uhrig, L. Jongen, A. Möller, G. Meyer und M. Grüninger. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097203 (2005). 177
- [152] H. Kierspel. *private Mitteilung* (2005). 185

- [153] W. Schnelle, J. Engelhardt und E. Gmelin. *Cryogenics* **39**, 271 (1999). 187, 189
- [154] D.L. Martin. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1902 (1941). 189, 190
- [155] D.L. Martin. *Phys. Rev. B* **8**, 5357 (1973). 189, 190

Abbildungsverzeichnis

3.1. Grundprinzip der kapazitiven Dilatometrie	17
3.2. Drei-Terminal-Kondensator	18
3.3. Schutzringkondensator	20
3.4. Zur Erklärung des Zelleffekts	21
3.5. Prinzipieller Aufbau eines kapazitiven Dilatometers	24
3.6. Das TADMS-Dilatometer	26
3.7. Ersatzschaltbild der thermischen Widerstände für das TADMS-Dilatometer.	29
3.8. TADMS-Dilatometer mit Zusatzheizer	31
3.9. Temperaturdifferenz über einer 1.9 mm langen LaCoO_3 -Probe versus Temperatur der Probenauflage	32
3.10. Messung $\alpha(T) c$ von LaSrMnO_4 mit und ohne Zusatzheizer	33
3.11. Die neue Probenauflage des TADMS-Dilatometers.	34
3.12. Der neue Probenhalter	35
3.13. U-förmiger Einsatz zur Stabilisierung der Probenorientierung auf der neuen Probenauflage bei Messungen im Transversalfeld.	35
3.14. Vergleich der Abkühlrate des Probenhalters vor und nach Austausch der Kühlstufe	38
3.15. Bestimmung des Zelleffektes aus $\alpha(T)$ -Messungen an drei Aluminium-Proben mit 2, 4 und 5.9 mm Probenlänge	40
3.16. Zur Reproduzierbarkeit der $\alpha(T)$ -Messungen mit dem TADMS-Dilatometer	41
3.17. Demonstration der Temperaturstabilität des TADMS-Dilatometers bei Magnetostruktionsmessungen	43
4.1. Magnetische Struktur von TbMnO_3 in der paraelektrischen und der ferroelektrischen Phase.	54
4.2. Ferroelektrische Polarisierung für den Fall einer sinusoidalen und einer spiralförmigen Spindichtewelle	55
4.3. Kubische Perowskitstruktur der orthorhombischen Seltenerd-Manganate RMnO_3	57
4.4. GdFeO_3 -Verzerrung und kollektiver Jahn-Teller-Effekt für kubische Perowskite	57

4.5. Verschiedene Typen der antiferromagnetischen Ordnung auf einem einfach-kubischen Gitter	58
4.6. Phasendiagramm der Seltenerd-Manganate $RMnO_3$ als Funktion des planaren Mn–O–Mn-Bindungswinkels	59
4.7. Kristallstruktur sowie orbitale und magnetische Ordnung in der ab -Ebene für $LaMnO_3$, $TbMnO_3$ und $HoMnO_3$	60
4.8. Konkurrenz innerhalb der ab -Ebene von $RMnO_3$ zwischen der ferromagnetischen NN-Kopplung und der antiferromagnetischen NNN-Kopplung	62
4.9. H - T -Phasendiagramm für $GdMnO_3$, $TbMnO_3$ und $DyMnO_3$	64
4.10. Änderung der Gittermodulation entlang der b -Achse für $TbMnO_3$ und $GdMnO_3$ als Funktion der Temperatur in unterschiedlichen Magnetfeldern $H b$	66
4.11. Thermische Ausdehnung von $GdMnO_3$ entlang a , b und c	67
4.12. Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion für $H a$	69
4.13. Vergleich der Anomalien beim Temperatur- und Magnetfeld-getriebenen Übergang in die cAFM-Phase	70
4.14. Relative Längenänderung von a -, b - und c -Achse	72
4.15. Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion entlang der c -Achse für $H c$	73
4.16. Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion der b -Achse für $H b$	75
4.17. H - T -Phasendiagramm von $GdMnO_3$	77
4.18. Thermische Ausdehnung $\alpha_i(T)$ mit $i = a, b$ und c und orthorhombische Aufspaltung $\varepsilon = (b - a)/(a + b)$ von $GdMnO_3$ in einem Magnetfeld $H b = 2$ T.	80
4.19. Orthorhombische Aufspaltung ε von $RMnO_3$ bei Substitution von La durch kleinere Seltenerd-Ionen.	82
4.20. Schematische Darstellung des Phasendiagramms von $RMnO_3$ als Funktion der orthorhombischen Aufspaltung	83
4.21. Vorzeichen der $\alpha_i(T)$ -Anomalien und Druckabhängigkeit der Übergangstemperaturen.	86
4.22. Gitterkonstanten und orthorhombische Aufspaltung von $RMnO_3$ mit $R=La, Nd, Eu, Gd$ und Tb in $Pbnm$ -Aufstellung	87
5.1. Schicht-Perowskitstruktur von Sr_2RuO_4	95
5.2. Fermifläche von Sr_2RuO_4	96
5.3. Strukturelles Phasendiagramm der Dotierungsreihe $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$	98
5.4. Magnetische Suszeptibilität von $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ für unterschiedliche Sr-Konzentrationen x	100

5.5. Linearkoeffizient $\frac{c_p}{T}$ der spezifischen Wärme, in <i>plane</i> -Widerstand ρ_{ab} und Magnetisierung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ für unterschiedliche Sr-Konzentrationen x	101
5.6. Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei $T = 0.6$ K, gemessen sowohl mit einem Magnetfeld parallel als auch senkrecht zur c -Achse	103
5.7. Messung der thermischen Ausdehnung von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $x = 0.2, 0.5, 0.62$ und 1 parallel und senkrecht zur c -Achse	111
5.8. Magnetostriktion der c -Achse von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	115
5.9. Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ parallel zur c -Achse in longitudinal angelegtem Magnetfeld	118
5.10. Darstellung von $\frac{\alpha_c(T)}{T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ auf einer logarithmischen Temperaturskala	119
5.11. Linearterm $\gamma(T)$ der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern parallel zur c -Achse auf einer logarithmischen Temperaturskala	120
5.12. Linearterm $\gamma(H)$ der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ als Funktion des Feldes in Magnetfeldern parallel zur c -Achse.	121
5.13. Entropie $S(T, H)$, Linearterm der spezifischen Wärme $\frac{c_p(T, H)}{T}$ und thermische Ausdehnung $\alpha(H, T)$ eines Zwei-Niveau-Systems mit Magnetfeld-abhängigem Niveauabstand $\Delta - H$	123
5.14. Projektion des Linearterms der spezifischen Wärme $\frac{c_p(T, H)}{T}$ eines Zwei-Niveau-Systems mit Magnetfeld-abhängigem Niveauabstand $\Delta - H$ auf H - und T -Achse.	125
5.15. Vergleich der thermischen Ausdehnung und des Linearterms der spezifischen Wärme von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ als Funktion des Magnetfeldes	127
5.16. Skalenverhaltens von $\frac{c_p(H)}{T}$ und $\frac{\alpha(H)}{T}$ von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	128
5.17. Grüneisen-Parameter von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in unterschiedlichen Magnetfeldern unter- und oberhalb des metamagnetischen Übergangs	129
5.18. Verhalten der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$ in der Nähe eines metamagnetischen quantenkritischen Endpunktes (QCEP).	132
5.19. Symmetrie der $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ in der Umgebung des metamagnetischen Übergangs sowie Lage Anomalien in der H - T -Ebene	133
5.20. Skalenverhalten der $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	134
5.21. Skalenverhalten der $\alpha(T)$ -Anomalien von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	136
5.22. Magnetostriktion und Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in Magnetfeldern parallel und senkrecht zur c -Achse	139
5.23. Vergleich von Magnetostriktion und Magnetisierung von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ und $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$	140

5.24. Thermische Ausdehnung von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ parallel und senkrecht zur c -Achse in jeweils longitudinal und transversal orientierten Magnetfeldern	141
5.25. Grüneisen-Parameter von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ in Magnetfelder parallel und senkrecht zur c -Achse	142
5.26. Magnetostriktion von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ parallel und senkrecht zur c -Achse aufgetragen gegen H^2	146
5.27. Anisotrope magnetische Suszeptibilität von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	148
5.28. Überblick über die Tieftemperaturanisotropie der magnetischen Suszeptibilität sowie der Magnetfeldabhängigkeit von thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme von $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$	149
A.1. Messung der magnetischen Suszeptibilität von TiOCl mit der Faraday-Waage bis 550 K	176
A.2. Magnetische Suszeptibilität, thermische Ausdehnung und spezifische Wärme für TiOCl und TiOBr	177
A.3. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von TiOCl nach unterschiedlich schnellem Abkühlen	178
A.4. Thermische Ausdehnung von Sr_2RuO_4	179
A.5. Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion von YTiO_3 in longitudinal angelegten Magnetfeld	180
A.6. Thermische Ausdehnung von SmTiO_3	181
A.7. Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ mit $x = 0$ und 0.06 .	182
A.8. Thermische Ausdehnung von Eu_2CuO_4	183
B.1. Aufbau des Heliox-Kalorimeters für den Tieftemperaturbereich nach dem Wiederaufhängen der Probenplattform	186
B.2. Messung der Wärmekapazität zweier Silber-Referenzproben zur Bestimmung der Addenda	187
B.3. Zur Bestimmung des Addenda-Polynoms	188
B.4. Vergleich von Mess- und Literaturdaten für die spezifische Wärme von Silber	189

A. Weitere Messungen

A.1. Messungen an TiOX (X=Cl, Br)

A.1.1. Magnetische Suszeptibilität von TiOCl

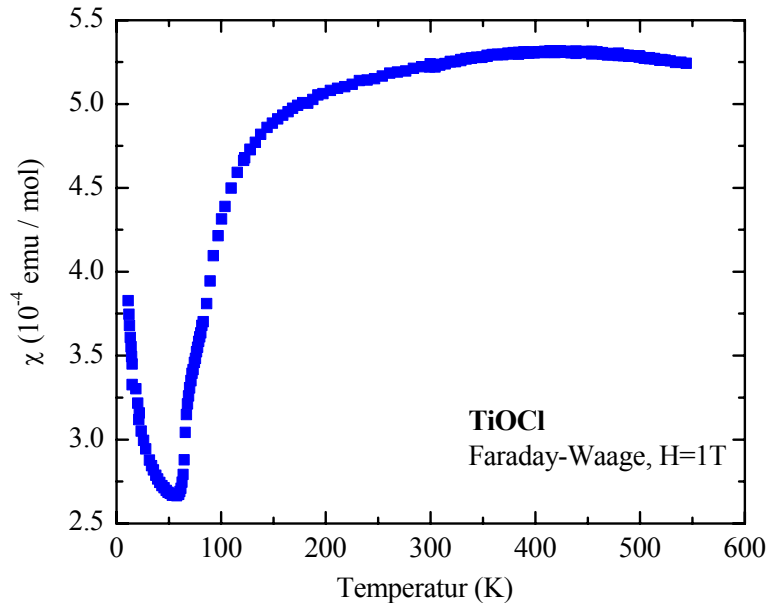


Abbildung A.1.: Messung der magnetischen Suszeptibilität von TiOCl mit der Faraday-Waage bis 550 K. Um ein ausreichend großes Signal zu erhalten, wurden mehrere einkristalline Plättchen (etwa 7.3 mg) benötigt. Zunächst wurde im Kryostaten eine Messung mit fallender Temperatur von 300 K bis etwa 10 K durchgeführt. Im Anschluss daran wurde die Hochtemperatur-Messung von 300 K bis 550 K im Ofen durchgeführt. Bei Raumtemperatur weisen die beiden Messungen eine Abweichung von etwa 2% auf, die Hochtemperatur-Messung wurde daher um einen Faktor 1.022 hochskaliert. Neben den beiden magnetischen Übergängen bei 67 K und 91 K zeigt die Suszeptibilität ein breites Bonner-Fischer-Maximum, welches typisch für niedrigdimensionale Systeme ist. Der Tieftemperaturanstieg resultiert höchstwahrscheinlich aus einem Curie-Beitrag von Verunreinigungen. Diese Messung wurde bereits in [150] veröffentlicht.

A.1.2. Magnetische Suszeptibilität, spezifische Wärme und thermische Ausdehnung

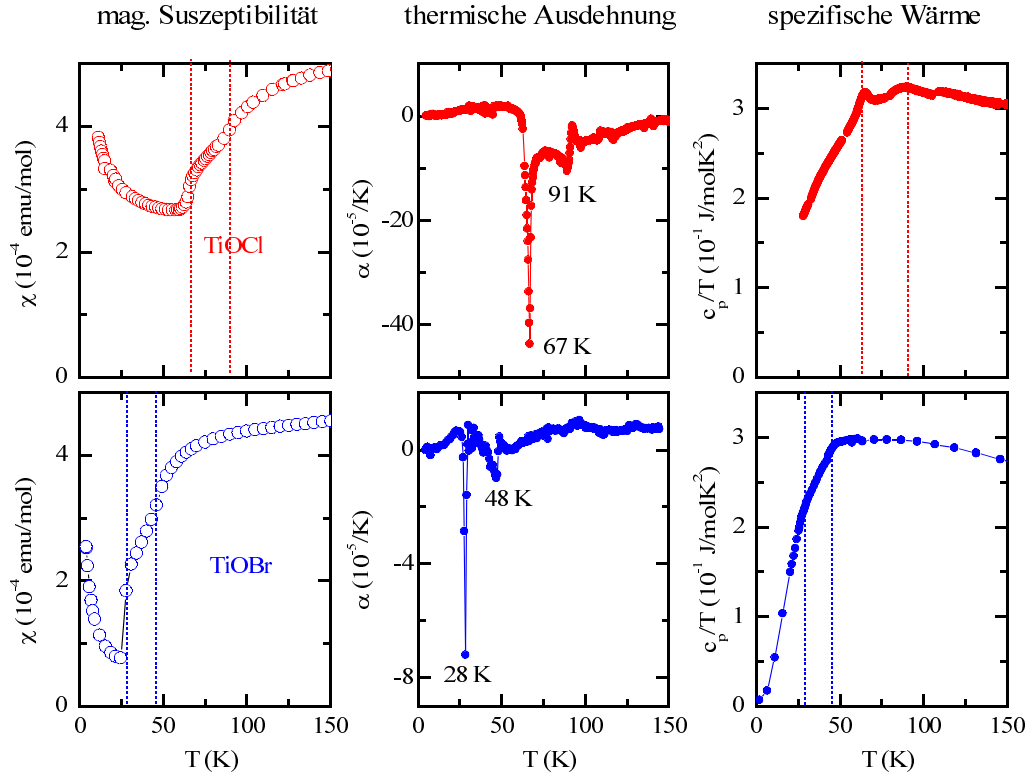


Abbildung A.2.: Magnetische Suszeptibilität, thermische Ausdehnung und spezifische Wärme für TiOCl und TiOBr. Alle drei Messgrößen zeigen Anomalien bei den beiden Übergängen bei 67 K und 91 K bzw. 28 K und 48 K. Um ein ausreichend großes Signal zu erhalten, wurden für die Messungen der Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung mehreren einkristallinen Plättchen verwendet. Im Fall der thermischen Ausdehnung wurden bis zu 7 Plättchen aufeinander gestapelt, was sehr wahrscheinlich auch der Grund für die deutlichen Unterschiede der Anomaliegröße bei TiOCl und TiOBr ist. Die Messung der spezifischen Wärme erfolgte an gepressten Pellets, die aus einigen zerkleinerten einkristallinen Plättchen hergestellt wurden. Diese Messungen wurden in [151] veröffentlicht, die Daten stammen von M. Kriener und aus eigenen Messungen. Die Proben wurden von L. Jongen und A. Möller hergestellt.

A.1.3. Magnetische Suszeptibilität von TiOCl für unterschiedliche Abkühlraten

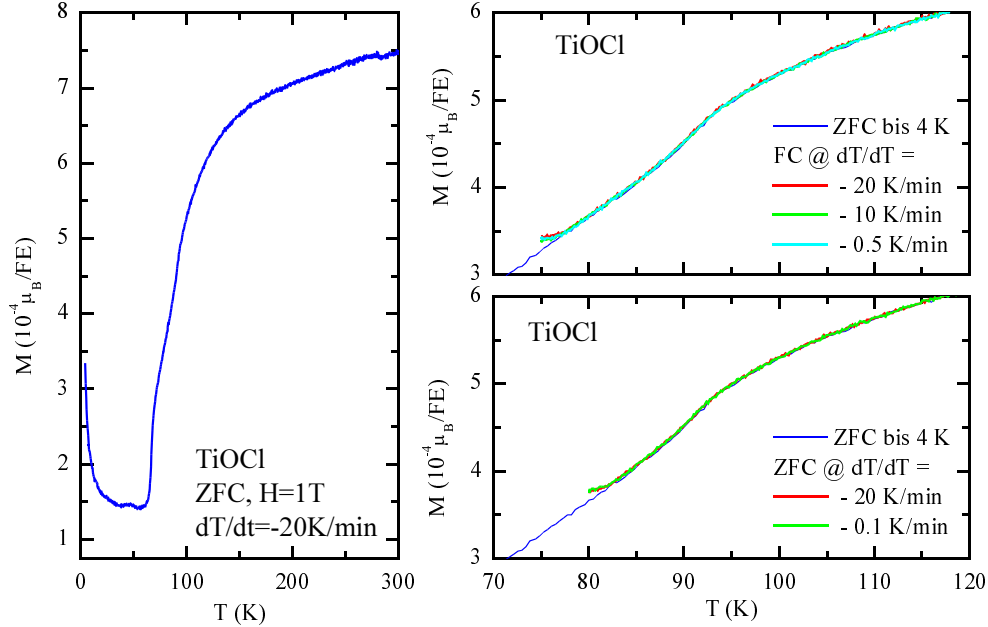


Abbildung A.3.: Messung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von TiOCl in der Umgebung des Übergangs bei $T_{c2} = 91\text{ K}$ nach unterschiedlich schnellem Abkühlen. Die Messungen wurden mit steigender Temperatur mit $\frac{dT}{dt} = 0.5\text{ K/min}$ in einem Magnetfeld von 1 T durchgeführt. (links) ZFC-Messung, die Probe wurde zuvor mit $\frac{dT}{dt} = -20\text{ K/min}$ auf 4 K abgekühlt. (oben rechts) FC-Messung, die Probe wurde vor der Messung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bis knapp oberhalb des ersten Übergangs bei $T_{c2} = 67\text{ K}$ abgekühlt. Zusätzlich ist zum Vergleich die ZFC-Messung aus dem linken Diagramm eingezeichnet. (unten rechts) ZFC-Messung, die Probe wurde vor der Messung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bis knapp oberhalb des ersten Übergangs bei $T_{c2} = 67\text{ K}$ abgekühlt. Auch hier ist zum Vergleich die ZFC-Messung aus dem linken Diagramm eingezeichnet. Anlass dieser Messungen war die Überprüfung eines glasartigen Charakters dieses zweiten Übergangs bei $T_{c2} = 91\text{ K}$. In diesem Fall wäre eine deutliche Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Abkühlrate zu erwarten gewesen, die für den Übergang bei $T_{c2} = 91\text{ K}$ in TiOCl nach diesen Messungen jedoch nicht zu beobachten ist. Die Messungen wurden von H. Hartmann mittels der VSM-Option des PPMS an Proben von T. Taetz und A. Möller durchgeführt.

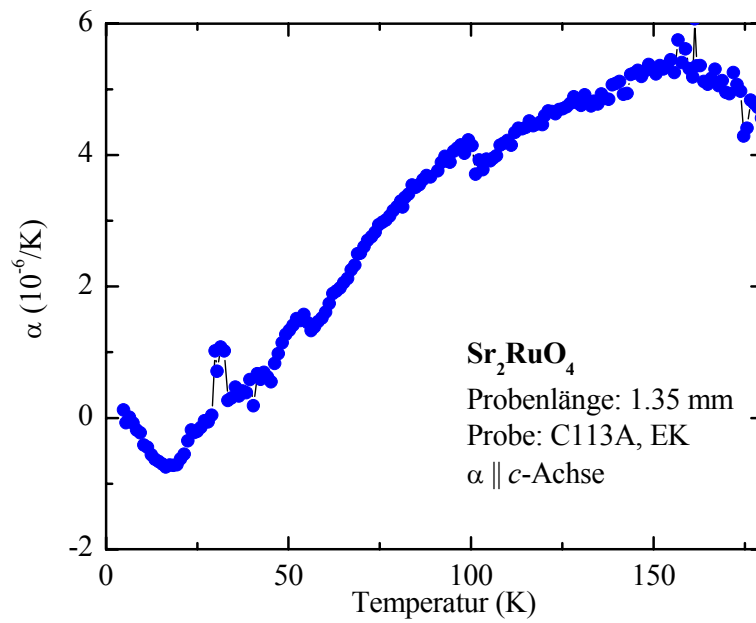
A.2. Messungen an Sr_2RuO_4 

Abbildung A.4.: Thermische Ausdehnung von Sr_2RuO_4 , gemessen mit dem TADNull-Dilatometer entlang der c -Achse (Probe C113A).

A.3. Messungen an Titanaten

A.3.1. Thermische Ausdehnung & Magnetostraktion von YTiO_3

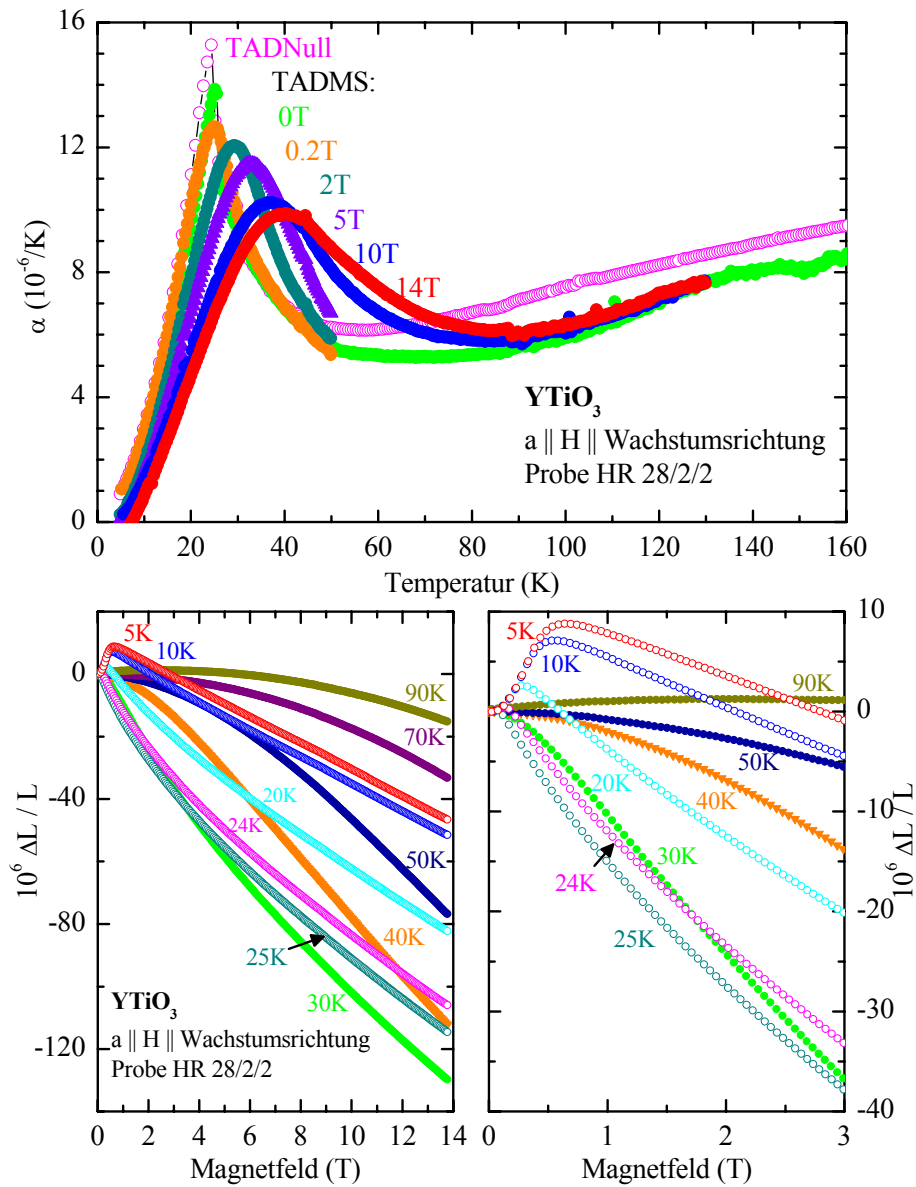


Abbildung A.5.: Thermische Ausdehnung und Magnetostraktion von YTiO_3 im longitudinal angelegten Magnetfeld. Die Messung erfolgte an der Probe HR 28/2/2 H. Roth parallel zur Wachstumsrichtung des Kristalls.

A.3.2. SmTiO_3

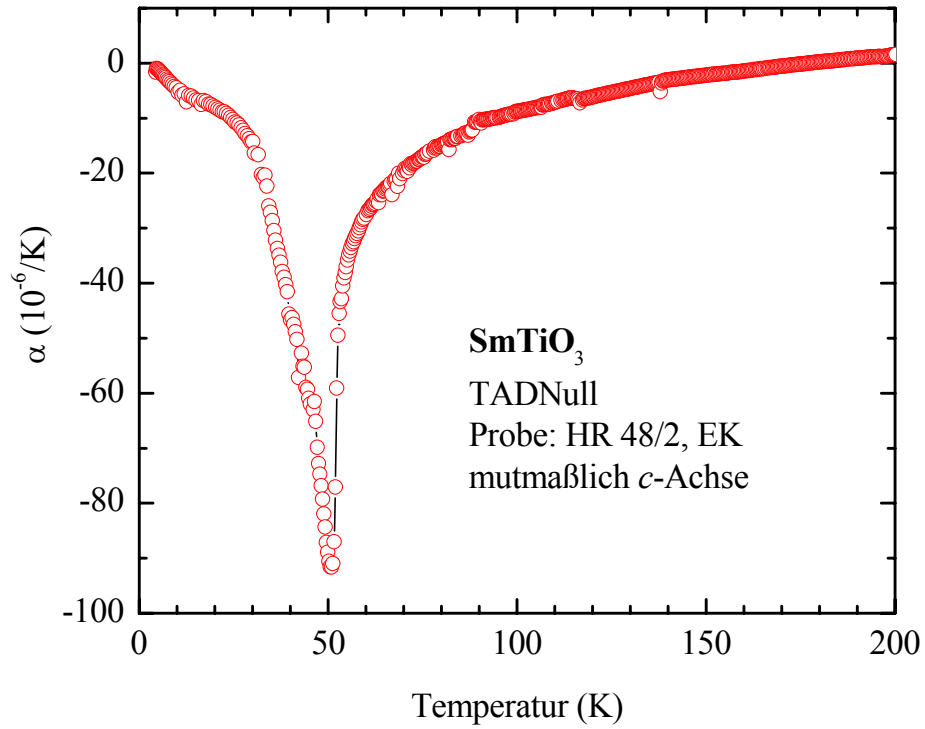


Abbildung A.6.: Thermische Ausdehnung von SmTiO_3 , gemessen an der Probe HR 48/2 von H. Roth.

A.4. Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x = 0$ und 0.06)

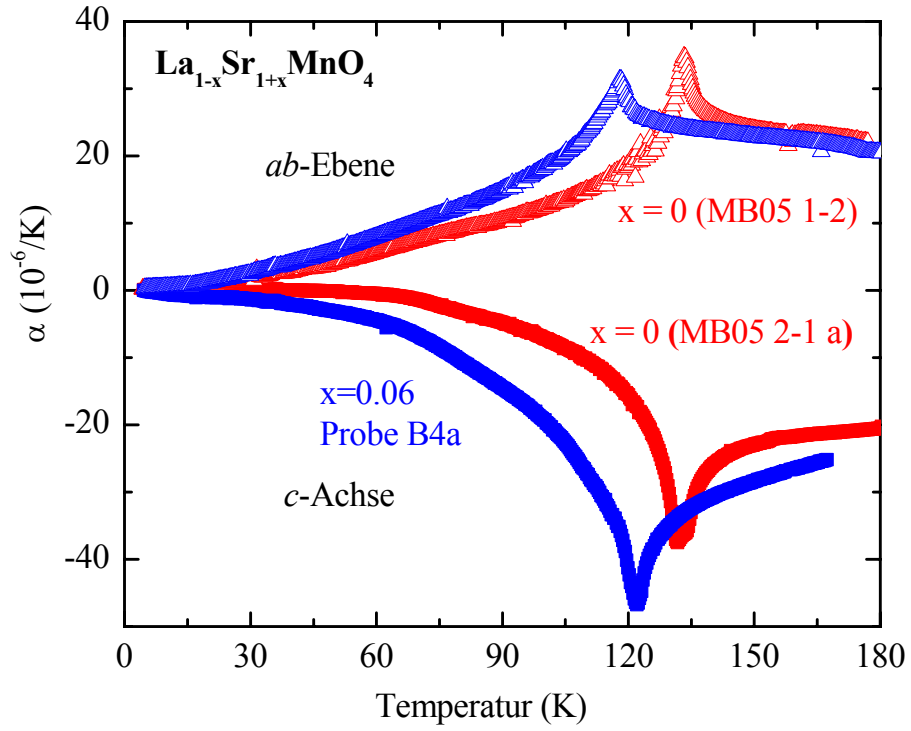


Abbildung A.7.: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ mit $x = 0$ und 0.06 . Die Messungen wurden an den Proben MB05 1-2 und MB05 2-1 a für $x = 0$ sowie B4a für $x = 0.06$ von M. Benomar durchgeführt.

A.5. Messungen an Eu_2CuO_4

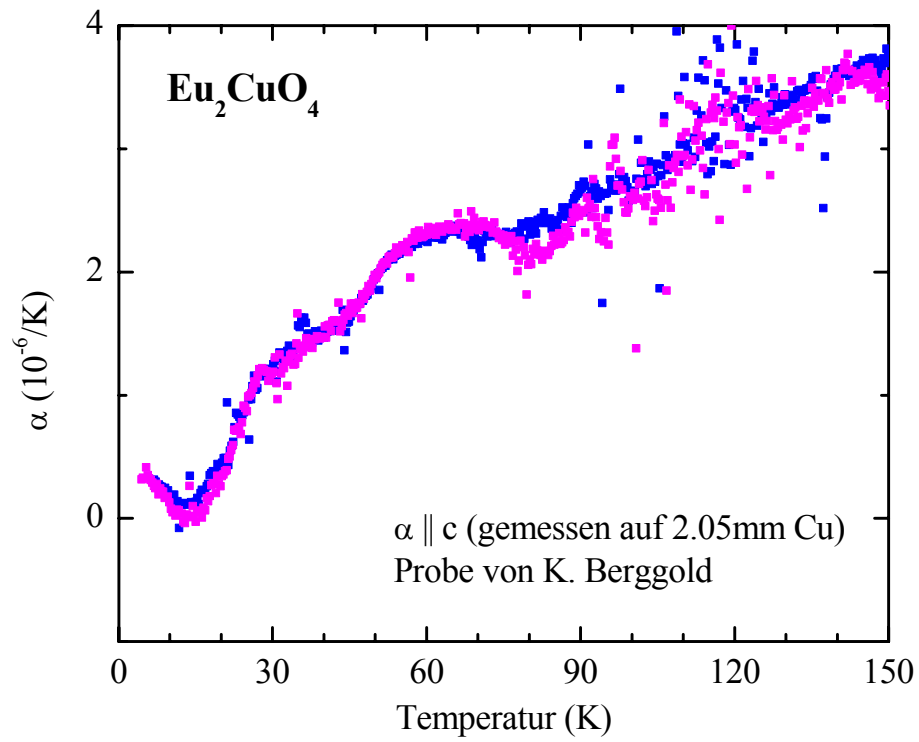


Abbildung A.8.: Thermische Ausdehnung von Eu_2CuO_4 entlang der c -Achse.

A. Weitere Messungen

B. Umbauten am Heliox-Kalorimeter

B.1. Neumontage der Probenplattform

Die Messung der spezifischen Wärme mit dem von T. Zabel aufgebauten Heliox-Kalorimeter basiert auf der quasiadiabatischen Heizpuls-methode.[23] Der Aufbau besteht aus einem polierten Saphirplättchen, an dem auf einer Seite ein Cernox-Widerstand zur Temperaturmessung und ein Chipheizer mit Ge-Kit angebracht sind. Auf der anderen Seite des Saphirplättchens befindet sich die Probe. Zur Realisierung quasiadiabatischer Bedingungen wird das Saphirplättchen mit dünnen Nylonfäden¹ im Vakuum aufgehängt. Die thermische Ankopplung an die Umgebung erfolgt über die aus 30 μm dünnen Manganin-Drähten bestehende Zuleitungen von Heizer und Thermometer.

Bislang war der Aufbau so gestaltet, dass die Probe beim Einbau des Kalorimeters in den Heliox-³He-Verdampfereinsatz an der Unterseite des Saphirplättchens hing. Um ein Herabfallen der Probe zu verhindern, wurde diese mit Ge-Kit an das Saphirplättchen geklebt. Diese Methode hat jedoch zwei entscheidende Nachteile: (1) Die Bestimmung der Klebermenge, welche zur Korrektur des Kleberbeitrags zur gemessenen Wärmekapazität notwendig ist, ist nur sehr grob möglich, da beim Aushärten des Klebers das Lösungsmittel aus dem Kleber verdampft.[152] (2) Durch die geklebte Verbindung zwischen Probe und Saphirplättchen wird zum einen der Probenwechsel sehr kompliziert, da der Kleber zwischen Probe und Saphirplättchen sehr vorsichtig mit Ethanol angelöst werden muss, um zu vermeiden, dass auch die Klebverbindungen von Heizer und Thermometer an das Saphirplättchen in Mitleidenschaft gezogen werden. Zum anderen kann es durch die feste Verbindung bei Proben, die im Magnetfeld ein Drehmoment erfahren zum Reißen Nylonaufhängung kommen, wenn sich das gesamte Ensemble aus Probe und Saphirplättchen dreht.

Nachdem letzteres geschehen war, musste die Probenplattform neu aufgebaut werden. Zum einen mussten das Thermometer und der Chipheizer wieder auf das Saphirplättchen geklebt und die Zuleitungen neu angelötet werden, zum anderen mussten neuen Nylonfäden eingezogen werden.² Aus den oben aufgeführten

¹Verwendet werden dazu etwa 3 bis 4 Filamente eines aus einem Nylonstrumpf gezogenen Nylonfadens.

²Das Einziehen der dünnen Nylonfäden gelingt am einfachsten, wenn man die Enden mit etwas Ge-Kit stabilisiert.

Gründen habe ich mich entschlossen, dass Saphirplättchen um 180° zu drehen, so dass sich jetzt bei der Messung Heizer und Thermometer an der Unterseite befinden und die Probe oben auf dem Saphirplättchen liegt. Zur Befestigung und Ankopplung der Probe an das Saphirplättchen wird jetzt ApiezonN-Hochvakuumfett verwendet.

Dieser Wiederaufbau der Probenplattform machte eine Neubestimmung der Addenda notwendig, da nach dem Neuankleben und -anlöten davon auszugehen ist, dass der Addendabeitrag durch Veränderung von Kleber- und Lötzinne Menge geändert wurde.

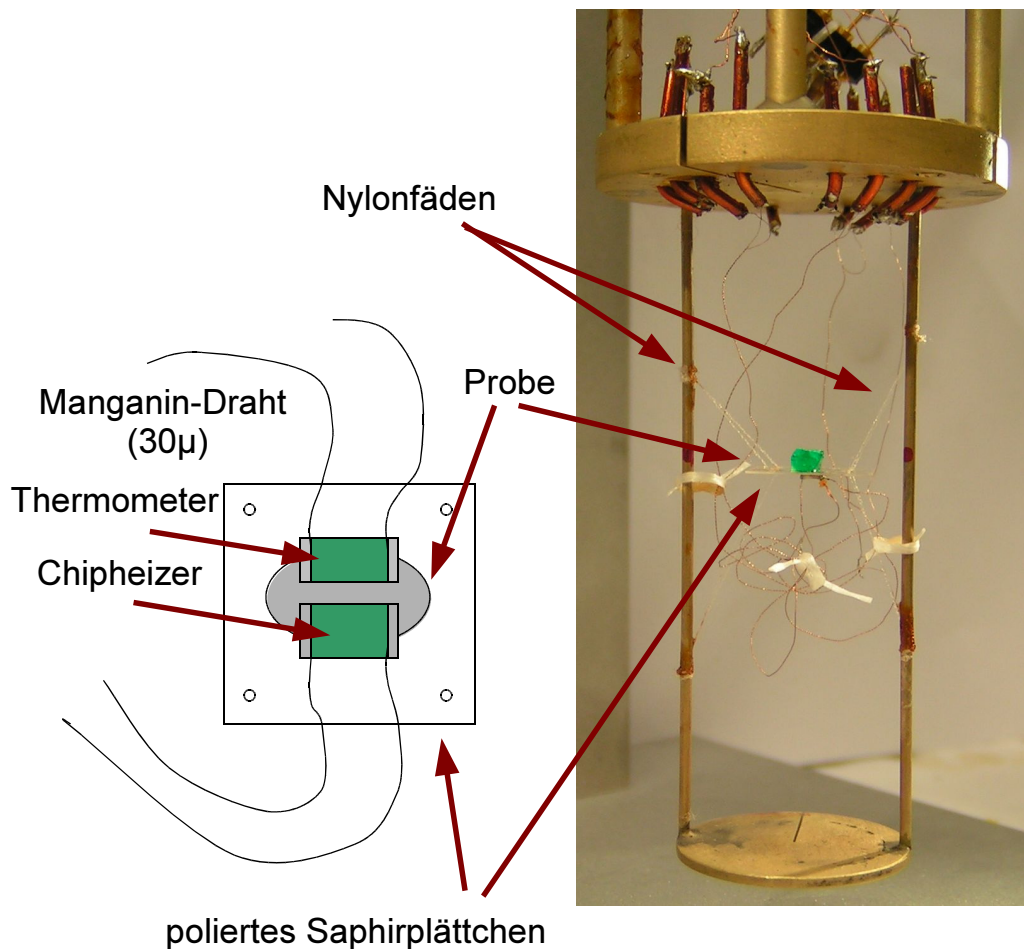


Abbildung B.1.: Aufbau des Heliox-Kalorimeters für den Tieftemperaturbereich nach dem Wiederaufhängen der Probenplattform. Die Probe befindet sich nun oben auf dem Saphirplättchen, Thermometer und Chipheizer wurden mit Ge-Kitt auf die Unterseite des Saphirplättchens geklebt.

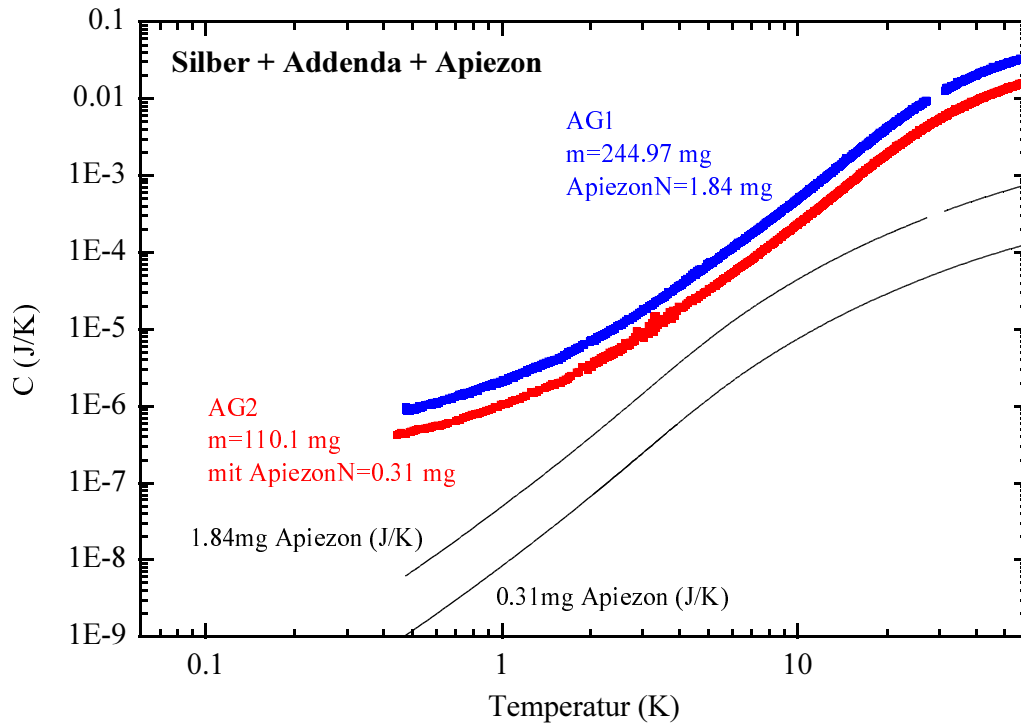


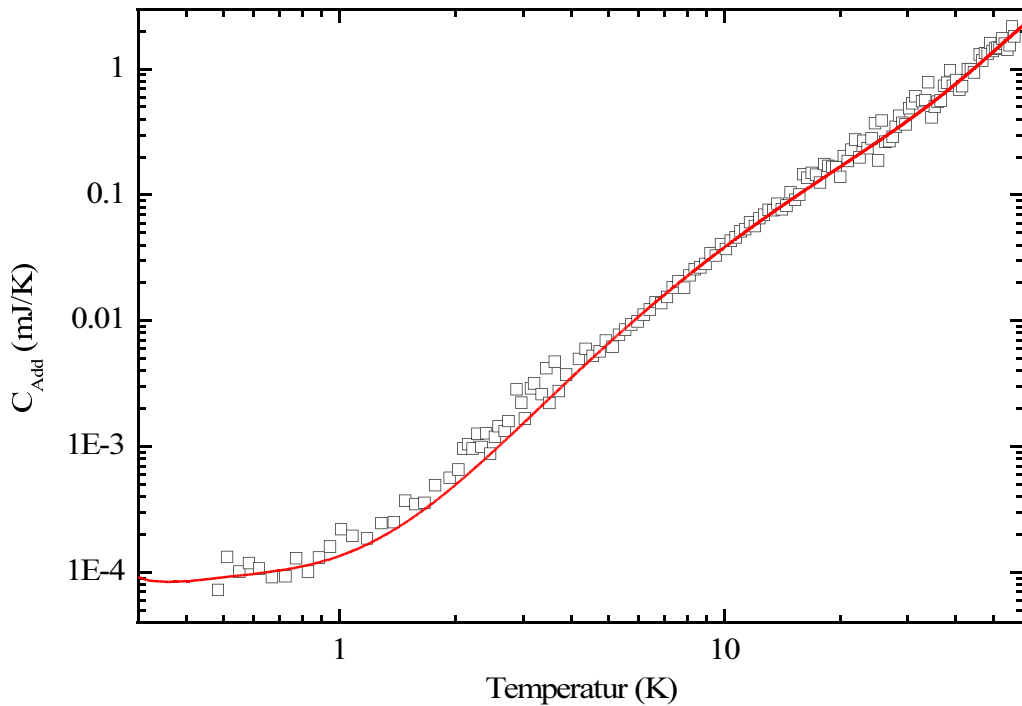
Abbildung B.2.: Messung der Wärmekapazität zweier Silber-Referenzproben zur Bestimmung der Addenda. Die gemessene Wärmekapazität setzt sich zusammen aus den Beiträgen des Silbers, des ApiezonN-Fetts und der Addenda. Zusätzlich zur Gesamtwärmekapazität eingezeichnet ist der jeweilige ApiezonN-Beitrag, das Polynom zur Berechnung der Wärmekapazität von ApiezonN wurde aus [153] entnommen.

B.2. Neubestimmung der Addenda

Zur Neubestimmung der Addenda nach den Umbauten an der Probenplattform wurden Messungen der Wärmekapazität an zwei unterschiedlichen Silber-Proben (Ag1 mit $m_1 = 244.97$ mg und Ag2 mit $m_2 = 110.10$ mg) durchgeführt. Bei den beiden Referenzproben handelt es sich um zwei etwa 1 mm dicke Stücke, die aus einer Platte hochreinen Silbers (99.9985%) der Firma *Alfa Aesar* geschnitten wurden. Vor der Messung wurde folgende Reinigungsprozedur durchgeführt:

1. Reinigung in Aceton, anschließendes Spülen mit destilliertem Wasser.
2. Spülung mit 32%iger Natronlauge³, wobei die Lauge schrittweise mit destil-

³Zur Herstellung gibt man 1 g NaOH auf 25 ml H₂O.



$$\square \quad C_{\text{Add}} = C_{\text{Skal}}(\text{Ag1}) - C_{\text{Skal}}(\text{Ag2})$$

$$C_{\text{Skal}}(\text{Ag1}) = (C_{\text{Ag1}} - C_{\text{Apiezon}}) * 110.1 / (244.97 - 110.01)$$

$$C_{\text{Skal}}(\text{Ag2}) = (C_{\text{Ag2}} - C_{\text{Apiezon}}) * 244.97 / (244.97 - 110.01)$$

— Addenda-Fit:

$$\begin{aligned} C_{\text{ADD}} = & \exp(-15.8179817627708 + 1.08284634115388 * \ln(T)) \\ & + 1.12432938763468 * \ln(T)^2 + 0.310382966169587 * \ln(T)^3 \\ & - 0.440864517163449 * \ln(T)^4 - 0.0273815853220835 * \ln(T)^5 \\ & + 0.138734069838234 * \ln(T)^6 - 0.0582935510921423 * \ln(T)^7 \\ & + 0.0103228442221946 * \ln(T)^8 - 0.000692394917615937 * \ln(T)^9 \end{aligned}$$

Abbildung B.3.: Zur Bestimmung des Addenda-Polynoms (siehe Text.)

liertem Wasser verdünnt wird.

3. Spülung in 65%iger Salpetersäure, die ebenfalls schrittweise mit destilliertem Wasser verdünnt wird.
4. Tempern der Proben unter Ar-Atmosphäre bei 600°C für 24 Stunden.

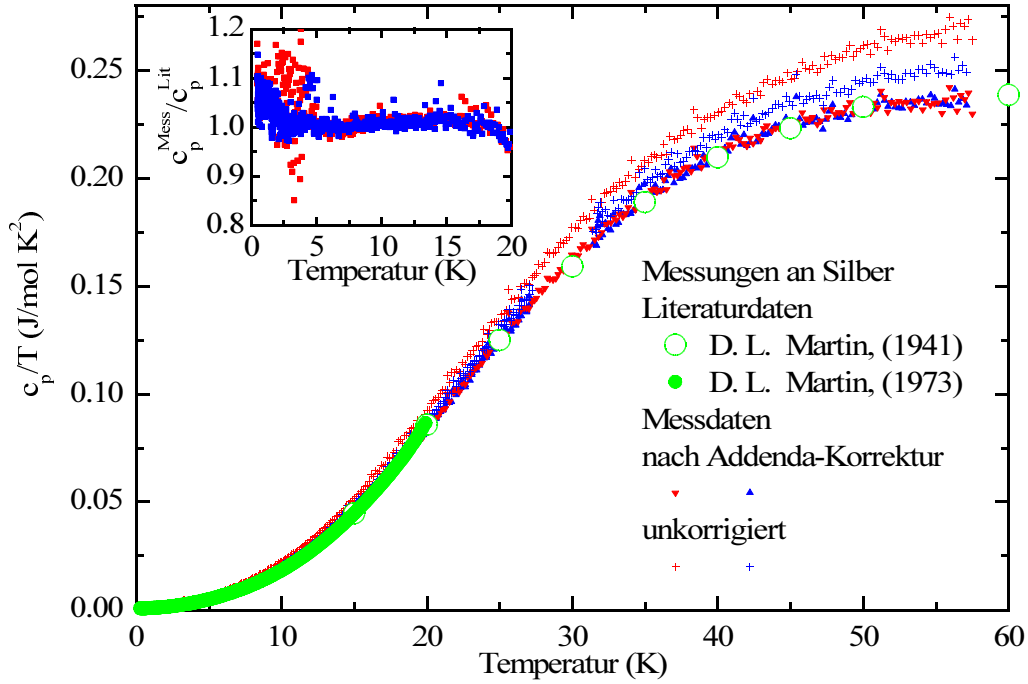


Abbildung B.4.: Vergleich von Mess- und Literaturdaten für c_p/T von Silber nach erfolgter Addenda-Korrektur. Literaturdaten stammen aus [154, 155].

Abbildung B.2 zeigt die Messung der Wärmekapazität der beiden Silberproben. Die gemessene Wärmekapazität enthält Beiträge des Silbers, des ApiezonN-Fetts und der Addenda. Der jeweilige Beitrag des ApiezonN-Fetts ist ebenfalls in Abb. B.2 gezeigt. Die Polynome zur Berechnung der Wärmekapazität von ApiezonN in den unterschiedlichen Temperaturbereichen wurden aus [153] entnommen. Zur Bestimmung des Beitrags der Addenda wurde der ApiezonN-Beitrag jeweils von der gemessenen Wärmekapazität abgezogen und dann die Differenz der auf die Silbermasse skalierten Wärmekapazitäten gebildet:

$$C_{\text{Ag1}}^{\text{skal}}(T) = \frac{m_2}{m_1 - m_2} (C_{\text{AG1}} - C_{\text{Apiezon}}) \quad (\text{B.1})$$

$$C_{\text{Ag2}}^{\text{skal}}(T) = \frac{m_1}{m_1 - m_2} (C_{\text{AG2}} - C_{\text{Apiezon}}) \quad (\text{B.2})$$

$$C_{\text{Add}}(T) = C_{\text{Ag1}}^{\text{skal}}(T) - C_{\text{Ag2}}^{\text{skal}}(T) \quad (\text{B.3})$$

Das Ergebnis zeigt Abb. B.3. Zur Beschreibung der Addenda wurde von O. Heyer ein Polynom neunten Grades an die Doppeltlogarithmische Auftragung von $C_{\text{Add}}(T)$ angepasst. Dieses Fitpolynom samt der Koeffizienten ist ebenfalls Abb. B.3 zu entnehmen.

Abschließend wurde das Addenda-Polynom überprüft, indem damit eine Addendakorrektur durchgeführt wurde und so erhaltenen Daten der spezifischen Wärme von Silber mit Literaturdaten aus [154, 155] verglichen wurden. Diesen Vergleich zeigt Abb. B.4.

Es wurde ebenfalls eine Messung an der Silberprobe Ag1 in einem Magnetfeld von 14 T durchgeführt, um eine Magnetfeldabhängigkeit der Addenda zu überprüfen. Es zeigt sich jedoch, wie schon in [23] dokumentiert, dass im gesamten Temperaturbereich keine nennenswerte Magnetfeldabhängigkeit auftritt.

C. Publikationsliste

C.1. Teilpublikationen dieser Arbeit

1. **Uniaxial pressure dependencies of the phase transitions in GdMnO_3**
J. Baier, D. Meier, K. Berggold, J. Hemberger, A. Balbashov, J.A. Mydosh und T. Lorenz
cond-mat/0605515, eingereicht bei Journal of Magnetism and Magnetic Materials (Proceedings of ICM'06)
2. **Hysteresis effects in the phase diagram of multiferroic GdMnO_3**
J. Baier, D. Meier, K. Berggold, J. Hemberger, A. Balbashov, J.A. Mydosh und T. Lorenz
PHYSICAL REVIEW B **73**, 100402(R) (2006)
3. **Thermodynamic Properties of $(\text{Ca,Sr})_2\text{RuO}_4$ in Magnetic Fields**
J. Baier, T. Zabel, M. Kriener, P. Steffens, O. Schumann, O. Friedt, A. Freimuth, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Lorenz und M. Braden
erscheint in Physica B (Proceedings of SCES'05), 2006
4. **Structural aspects of metamagnetism in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($0.2 < x < 0.5$): field tuning of orbital occupation**
M. Kriener, P. Steffens, J. Baier, O. Schumann, T. Zabel, T. Lorenz, O. Friedt, R. Müller, A. Gukasov, P. Radaelli, P. Reutler, A. Revcolevschi, S. Nakatsuji, Y. Maeno und M. Braden
PHYSICAL REVIEW LETTERS **95**, 267403 (2005)
5. **The phase-diagram of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$: Relation between crystal distortions and physical properties**
M. Braden, O. Friedt, O. Schumann, J. Baier, P. Steffens, M. Kriener, T. Lorenz, F. Bourée, G. André, A. Gukasov, P. G. Radaelli, S. Nakatsuji und Y. Maeno
MRS Proceedings Volume 840 (MRS Fall Meeting 2004)
6. **Tagungsbeiträge zu**
 - Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Arbeitskreis Festkörperphysik in den Jahren 2003 bis 2005

- International Workshop of SFB 608 on *Strongly Correlated Transition Metal Compounds*, Köln, 2003
- The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES), Wien, 2005
- Joint Symposium of SFB 608 and "Graduiertenkolleg" 549 on *Functional Transition Metal Compounds & Multiferroics*, Köln, 2005
- DPG - spring meeting of the Division Condensed Matter and EPS - 21st General Conference of the Condensed Matter Division, Dresden, 2006

C.2. Weitere Publikationen

1. **Magnetic heat transport in R_2CuO_4 with $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$, and Gd**
K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth, S. Barilo und F. Nakamura
PHYSICAL REVIEW B **73**, 104430 (2006)
2. **Thermal conductivity of R_2CuO_4 , with $R = La, Pr$ and Gd**
K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, S. Barilo und A. Freimuth
to appear in Physica B (Proceedings of SCES'05), 2006
3. **Zero-Field Incommensurate Spin-Peierls Phase with Interchain Frustration in $TiOCl$**
R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M. W. Haverkort, T. Lorenz, G. S. Uhrig, L. Jongen, A. Möller, G. Meyer und M. Grüninger
PHYSICAL REVIEW LETTERS **95**, 097203 (2005)
4. **Spin-state transition and metal-insulator transition in $La_{1-x}Eu_xCoO_3$**
J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth und T. Lorenz
PHYSICAL REVIEW B **71**, 014443 (2005)
5. **Structure, magnetization, and resistivity of $La_{1-x}M_xCoO_3$ ($M=Ca, Sr$, and Ba)**
M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth und T. Lorenz
PHYSICAL REVIEW B **69**, 094417 (2004)

6. **Different Look at the Spin State of Co^{3+} Ions in a CoO_5 Pyramidal Coordination**
 Z. Hu, H. Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C.T. Chen und L. H. Tjeng
 PHYSICAL REVIEW LETTERS **92**, 07402 (2004)
7. **Orbital order in the low-dimensional quantum spin system TiOCl probed by ESR**
 V. Kataev, J. Baier, A. Möller, L. Jongen, G. Meyer und A. Freimuth
 PHYSICAL REVIEW B **68** 140405 (2003)
8. **Crystal and magnetic structure of LaTiO_3 : Evidence for nondegenerate t_{2g} orbitals**
 M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann und M. Braden
 PHYSICAL REVIEW B **68**, 60401(R) (2002)
9. **Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3**
 C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler und A. Revcolevschi
 PHYSICAL REVIEW B **66**, 20402(R) (2002)
10. **Ein Natrium-Oxocobaltat(II)-Sulfat: $\text{Na}_8[\text{CoO}_3][\text{SO}_4]_2$**
 A. Möller, B. M. Sobotka, J. Baier, and A. Freimuth
 Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2705-2708 (2002)

C. Publikationsliste

Danksagung

Zu guter Letzt ist es mir ein wichtiges Anliegen, all jenen zu danken, die mich in den letzten Jahren begleitet, unterstützt, gefördert, gefordert und aufgemuntert haben.

Mein Dank geht an Prof. Dr. A. Freimuth, der es mir ermöglicht hat, diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe unter sehr guten Arbeitsbedingungen anzufertigen. Insbesondere seinem Engagement bei der Einrichtung des SFB ist es zu verdanken, dass seine Doktoranden viele große Namen nicht nur aus Papern kennen, sondern auch als Gäste im Institut oder bei Vorträgen und Workshops leibhaftig erleben. Auch als Rektor der Universität zu Köln vergisst er seine Doktoranden nicht, mit Prof. Dr. J. Mydosh konnte er einen sehr engagierten Lehrstuhlvertreter zu gewinnen.

Prof. Dr. J. Mydosh gilt mein Dank für viele Diskussionen und sein stetiges Interesse an meiner Arbeit. Vom Gebiet der *Heavy Fermions* kommend, hat er sich nach der Übernahme der Lehrstuhlvertretung in kurzer Zeit und sehr engagiert in die Themen der laufenden Dissertationen eingearbeitet. Durch seine freundliche und hilfsbereite Art trägt er zum Erhalt der legendären, angenehmen Arbeitsatmosphäre der "Freimuth-Gruppe" bei.

Danken möchte ich auch Prof. Dr. M. Braden, der das interessante Gebiet der Ruthenate hier in Köln heimisch gemacht und die Kristalle der $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ -Dotierungsreihe zur Verfügung gestellt hat, für die Bereitschaft, über diese Arbeit ein Gutachten zu erstellen. Darüber hinaus hat er mir einen Besuch am Neutronenreaktor des CEA Saclay ermöglicht, bei dem ich eine der Ruthenate-Messungen live und in Farbe erleben konnte. Sein Tipp mit der Parkuhr war mir eine große Hilfe beim Zusammenschreiben dieser Arbeit.

Prof. Dr. A. Rosch danke ich für die Bereitschaft, den Vorsitz der Prüfungskommission zu übernehmen, sowie für eine Reihe von Diskussionen über meine Ruthenate-Daten ebenso wie auch für den Kontakt zu Dr. M. Garst, der mich mit zahlreichen Ideen und Vorschlägen für die Suche nach einem quantenkritischen Endpunkt versorgt hat.

Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an Dr. Thomas Lorenz für sein unglaubliches Engagement, seine permanente Hilfs- und Gesprächsbereitschaft, selbst in Zeiten starker Arbeitsbelastung, sowie die vielen Stunden, in denen er mich in die Geheimnisse der Thermodynamik und des Zwei-Niveau-Modells eingeweiht hat. Seine Fähigkeit, komplexe physikalische Zusammenhänge auf das Wesentli-

che zu reduzieren ist bewundernswert und erleichtert den Zugang ungemein. Auch von seinem Einsatz bei der Ausarbeitung von Postern und Vorträgen haben schon viele profitiert, sei es als Zuhörer oder als Vortragende. Die Liste der Kritikpunkte ist bisweilen lang, aber am Ende steht immer ein Ergebnis, dass sich sehen lassen kann.

PD. Dr. J. Hemberger danke ich für die Möglichkeit, Messungen an dem GdMnO_3 -Kristall durchführen zu können, für ausführliche Diskussionen über das *complex interplay* sowie das reichhaltige Phasendiagramm der Seltenerd-Manganate und für die Tour de France mit Ton.

Ebenfalls sehr herzlich Danken möchte ich Kai Berggold, meinem Gegenüber seit nunmehr 3 1/2 Jahren, für die Freundschaft und die ständige Hilfsbereitschaft bei Problemen aller Art, nicht zuletzt auch beim extrem sorgfältigen Korrekturlesen dieser Arbeit. Erwähnung finden muss an dieser Stelle auch sein *tab*-Programm, das mir viele Schritte bei der Auswertung meiner Daten deutlich erleichtert hat. Und natürlich ist stets er es, auf den man sich verlassen kann, wenn es irgendetwas zu tun gibt, für das sich sonst niemand zuständig fühlt.

Meinen beiden anderen "Mitbewohnern", Eva Benckiser und Reinhard Rückamp, gilt ebenso Dank für die angenehme und rücksichtsvolle Atmosphäre in 220 und zahlreiche, entspannende Diskussionen über die Zukunft unserer Gesellschaft.

Paul Steffens, auf den die Initiative zu meinem Besuch in Saclay zurück geht, danke ich für viele Gespräche über die Ruthenate, für das Korrekturlesen des Ruthenate-Kapitels und die akrobatische Vorführung des Heliumfüllens ohne Netz und doppelten Boden im Reaktor von Saclay.

Daniel Senff danke ich für viele Informationen aus dem Mangante-Sektor und die Organisation des Doktoranden-Seminars.

Dr. Markus Kriener danke ich für Messungen der thermischen Ausdehnung im Nullfeld sowie für die aufwändigen Messungen der spezifischen Wärme des O_2 -Kristalls. Ebenso gilt mein Dank auch Helena Hartmann für die Durchführung einiger Magnetisierungsmessungen an meinen Proben.

Oliver Heyer, dem Schöpfer des *TADHeliox* Dilatometers, Dennis Meier und Sebastian Stark danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere auch bei der Durchführung einer Reihe von Messungen.

Dr. Harald Kierspel danke ich für die ständige Ansprechbarkeit bei Problemen, die zuverlässige Organisation der Helium-Verteilung, die reibungslose Versorgung mit einer Stelle und die vielfältigen Benachrichtigungen von Abteilung 54, ohne die hier wohl so manches den Bach runtergehen würde.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektrowerkstatt um die Herren Külzer, Towara, Menz und Dr. Wartenberg danke ich für die vielfältige Unterstützung und die ständige Hilfsbereitschaft bei der Lösung verschiedenster Probleme sowie die nachsichtige Auseinandersetzung mit meinen Konstruktionsplänen. Herrn Dommel und Herrn Jawadi gilt darüber hinaus auch Dank für die zuverlässige

Bereitstellung unzähliger Liter flüssigen Heliums und Stickstoffs.

Für die zuverlässige Versorgung mit Kaffee, Wasser und Keksen danke ich Dr. Markus Kriener, Dr. Ralf Müller, Oliver Heyer und Kai Berggold. Dr. Markus Kriener gilt darüber hinaus Dank für die regelmäßige Zusendung des "Kyoto-Kurier", der mir mit seinen Berichten aus dem fernen Osten eine willkommene Lektüre während der Schreibtage war.

Es würde den Rahmen sprengen, wollte ich an dieser Stelle allen, die zu der äußerst angenehmen und kollegialen Arbeitsatmosphäre im II. Physikalischen Institut beitragen, namentlich danken. Das ist etwas sehr wertvolles, gebt darauf acht!

Dennoch, eine wichtige Person muss an dieser Stelle noch genannt werden. Sie ist meine Komplizin bei zahlreichen Überfällen auf den Rektor zwecks Erbeutung eines Termins oder einer Unterschrift und dank ihres *Guten Morgen*-Grüßes beginnt jeder Arbeitstag mit einem Lächeln. Es ist Carmen Handels, in Personalunion Herrscherin über Laborbücher, Kugelschreiber, Kopierfolien *et al.* und gute Seele des Instituts, der kein Geburtstag entgeht.

Der Radeltruppe danke ich für viele schöne Runden, 35er-Schnitte und das Bier danach.

Meinen Freunden, insbesondere Raoul & Conny Kramer, Maurice Koch und Michael Böhme, gilt mein Dank für zahlreiche Bemühungen, mich auch mal zum Abschalten zu bringen, was vor allem in der Schreibphase nicht leicht war.

Mein Dank geht auch an meine Eltern für alles, was sie mir mit auf meinen Weg gegeben haben. Der Sonnenschein in Gegenwart unglaublichen Schreckens ist ein unbeschreibliches Geschenk, das anzunehmen ich mich zunächst gesträubt habe. Ich verneige mich in tiefer Ehrfurcht. Lieber Papa, viel zu früh bist du gestorben, aber deine Stimme, deine Ratschläge höre ich auch heute noch und sie helfen mir, meinen Weg zu finden.

Dank gilt auch meiner großen kleinen Schwester Sonja für so vieles, unter anderem für schöne Besuche im Süddeutschen mit Seelen und flüssigem Gold und die gemütlichen, gemeinsamen Tage an Weihnachten.

Ein ganz besonderer Dank geht an Dich, Janina, für die Liebe, den Mut, die Kraft und die Zuversicht, die Du mir, auch über eine Distanz von über 1000 km, gibst.

Kurzzusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die magnetoelastische Kopplung in multiferroischem GdMnO_3 und metamagnetischem $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ mit $0.2 \leq x \leq 0.5$.

GdMnO_3 gehört zu einer Klasse neuer multiferroischer Materialien, bei denen innerhalb einer magnetisch geordneten Phase das Auftreten von Ferroelektrizität sowie eine starke Kopplung zwischen magnetischen und elektrischen Eigenschaften beobachtet wird. GdMnO_3 weist zwei magnetische Übergänge, bei T_N in die ICAFM-Phase und bei T_c in die cAFM-Phase, auf. Das Auftreten von Ferroelektrizität wird nur für $H \parallel b$. Basierend auf der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$ und der Magnetostriktion wird ein modifiziertes H–T-Phasendiagramm erstellt. Ausgeprägte Hysterese-Effekte im Niedrigfeld- und Tieftemperaturbereich führen dazu, dass die reine cAFM-Phase nur beim Abkühlen in einem endlichen Magnetfeld erreicht wird. Der Übergang in die cAFM-Phase ist mit einem deutlichen Rückgang der orthorhombischen Aufspaltung verbunden. Beim Übergang in die ferroelektrische Phase nimmt diese jedoch wieder deutlich zu. Darüber hinaus werden die uniaxialen Druckabhängigkeiten aller drei Übergangstemperaturen analysiert.

In $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ kommt es mit einsetzender Kippung der RuO_6 -Oktaeder zwischen $x = 0.5$ und 0.2 zu einem Wechsel der relevanten magnetischen Korrelation von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch. $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ zeigt einen metamagnetischen Übergang, der einher geht mit starken strukturellen Änderungen. Ein vollständiger Rückgang der Oktaederkippung beim Magnetfeld-getriebenen Wechsel von antiferromagnetischen zu ferromagnetischen Korrelationen kann jedoch ausgeschlossen werden. Bei tiefen Temperaturen werden anisotrope $\alpha(T)$ -Anomalien beobachtet. Sowohl diese Anomalien als auch die strukturellen Änderungen beim metamagnetischen Übergang können auf eine Temperatur- und Magnetfeld-induzierte Änderung der orbitalen Besetzung zurückgeführt werden. Als Charakteristikum des metamagnetischen Übergangs kann die Umkehr des Vorzeichens der $\alpha(T)$ -Anomalien sowie ein Tieftemperatur-Anstieg des Grüneisen-Parameters identifiziert werden. Auch in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ werden diese Merkmale beobachtet, was auf einen analogen Übergang, allerdings mit reduzierter Energieskala, schließen lässt. Das anomale Verhalten von $\alpha(T, H)$ und $c_p(T, H)$ am metamagnetischen Übergang kann in einer phänomenologischen Beschreibung auf eine, am metamagnetischen Übergang erhöhte Entropie bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden. Darüber hinaus werden Parallelen zu anderen metamagnetischen Systemen diskutiert.

Abstract

Subject of the present thesis is the magnetoelastic coupling in multiferroic GdMnO_3 and the metamagnetic $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ with $0.2 \leq x \leq 0.5$.

GdMnO_3 belongs to a class of new multiferroic materials where ferroelectricity shows up inside a magnetically ordered phase and a strong coupling between the magnetic and the electric properties is present. It possesses two magnetic transitions, one at T_N into the ICAFM phase and one at T_c into the cAFM phase. Furthermore, for $H||b$, a ferroelectric transition occurs at T_{FE} . Based on thermal-expansion and magnetostriction data, a modified H–T-phase diagram is derived. Due to large hysteresis effects in the low-field and low-temperature region, the pure cAFM phase cannot be reached upon cooling in zero magnetic field. The transition into the cAFM phase is accompanied by a jumplike drop of the orthorhombic splitting, which recovers upon entering the ferroelectric phase. Moreover, the uniaxial pressure dependencies of all three transitions are analysed.

For the compound $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ a change of the relevant magnetic correlation from ferromagnetic to antiferromagnetic is observed as soon as the RuO_6 octahedra start tilting upon decreasing the Sr content below $x = 0.5$. In $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, a metamagnetic transition occurs in a magnetic field, which comes along with strong structural changes. However, a complete suppression of the tilt upon the magnetic-field induced crossover from antiferromagnetic to ferromagnetic correlations can be excluded. At low temperatures, strong and anisotropic thermal expansion anomalies are observed. Both, these anomalies and the structural changes at the metamagnetic transition point towards a rearrangement of the orbital occupation induced by temperature as well as by magnetic field. For $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$, a sign change of the low-temperature anomalies of the thermal expansion and the strong increase of the *Grüneisen* parameter in fields close to the metamagnetic transition can be identified as characteristic features of the metamagnetic transition. The observation of similar features in $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ provides evidence for an equivalent metamagnetic transition, but with a transition field close to zero. Within a phenomenological description, the anomalous behavior of both, the thermal expansion and the specific heat at the metamagnetic transition can be attributed to an enhanced entropy at the metamagnetic transition at low temperatures. Furthermore, similarities to other metamagnetic systems as well as the uniaxial pressure dependencies of the magnetic properties are discussed.

Offizielle Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den in der Publikationsliste angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Freimuth betreut worden.

Köln, den 5. Mai 2006

Jörg Baier

Lebenslauf

Adresse	Jörg Baier Alteburger Wall 27 50678 Köln
Geburtsdatum	12. Februar 1973
Geburtsort	Köln
Schulausbildung	
August 1979 - Juni 1983	Grundschule, Köln-Weiden
August 1983 - Juli 1992	Georg-Büchner-Gymnasium, Köln-Weiden
Juli 1992	Abitur
Zivildienst	
September 1992 - Dezember 1993	Behindertenwerkstätte der Stadt Köln Abteilung für spanabtragende Metallarbeiten
Studium	
April 1994 - Juni 2002	Physik-Studium an der Universität zu Köln
Juni 2001 - Juni 2002	Diplomarbeit bei Prof. Dr. A. Freimuth II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln Thema: <i>Magnetische Suszeptibilität von Seltenerd-dotiertem LaCoO_3</i>
Promotion	
seit Juli 2002	Promotion bei Prof. Dr. A. Freimuth II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln Thema: <i>Magnetoelastische Kopplung in multiferroischem GdMnO_3 und metamagnetischem $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$</i>